

III 478642

**SPECTROSCOPIA
STĂRILOR
CONDENSATE**



Editura Universității din București

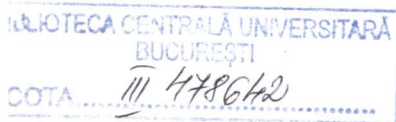
FLORIANA IOVA

**SPECTROSCOPIA STĂRILOR
CONDENSATE**



EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
2004

Referenți științifici: Prof. univ. Ath. TRUȚIA
Conf. dr. Leontina NASTA



152/05

© Editura Universității din București
Șos. Panduri, 90-92, București – 050663; Telefon/Fax: 410.23.84
E-mail: editura@unibuc.ro
Internet: www.editura.unibuc.ro

B.C.U. Bucuresti



C20050520

Tehnoredactare și grafică: M. Simileanu
M. Rusu

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României
IOVA, FLORIANA

Spectroscopia stărilor condensate / Floriana Iova –
București: Editura Universității din București, 2004

Bibliografie

ISBN 973-575-962-4

538.958(075.8)

538.958:54-127

CUPRINS

Prefață	pg. 05
I Spectrele optice ale cristalelor ionice	pg. 08
1. Introducere.....	pg. 08
2. Benzi energetice în cristale. Cazul cristalelor ionice.....	pg. 08
3. Nivele energetice în banda interzisă.....	pg. 10
4. Absorbția fundamentală.....	pg. 11
5. Spectrele excitonice.....	pg. 12
6. Spectrele centrilor de culoare.....	pg. 14
7. Metode de obținere a centrilor F (colorare).....	pg. 17
II Spectrele de câmp cristalin	pg. 19
1. Bazele teoriei câmpului cristalin.....	pg. 19
1.1. Conceptul de complex ionic.....	pg. 19
1.2. Modelul câmpului cristalin. Grupul de simetrie punctual local.....	pg. 19
1.3. Reprezentările matriciale ale grupurilor.....	pg. 22
1.4. Despicarea unui nivel caracterizat de momentul orbital L într-un câmp cristalin.....	pg. 24
2. Nivelele energetice de câmp cristalin.....	pg. 28
2.1. Expresia potențialului de câmp cristalin.....	pg. 30
2.2. Elementele de matrice unielectronice ale potențialului de câmp cristalin de simetrie O_h sau T_d pentru electroni d	pg. 33
2.3. Cazul câmpului cristalin slab.....	pg. 35
2.4. Cazul câmpului cristalin tare.....	pg. 42
3. Regulile de selecție pentru tranzițiile dipolar electrice. Spectrele de câmp cristalin.....	pg. 48

4. Efectele distorsiunilor locale asupra stărilor energetice ale complexilor	pg. 52
5. Spectrele de interacție de schimb spin-spin.....	pg. 62
5.1 Introducere.....	pg. 62
5.2. Interacția magnetică de schimb. Considerații generale.....	pg. 63
5.3 Stările electronice și tranzițiile permise prin interacția de schimb	pg. 65
III Spectre de luminescență	pg. 70
1. Considerații generale.....	pg. 70
2. Modelul diagramei de configurație	pg. 71
3. Dinamica procesului de luminescență; tranziții radiative și neradiative	pg. 73
4. Dependența de concentrație și temperatură a luminescenței	pg. 76
4.1. Efectul stingerii luminescenței prin creșterea concentrației	pg. 76
4.2. Dependența de temperatură a luminescenței.....	pg. 78
5. Medii active laser cu ioni cu păături incomplet ocupate	pg. 79
5.1. Medii active laser cu ioni din grupa Fe.....	pg. 81
5.2. Medii active laser cu ioni ai pământurilor rare.....	pg. 83
5.3. Medii active laser cu ioni din seria actinidelor	pg. 86
IV Spectre de transfer electronic.....	pg. 87
1. Nivelele energetice ale complexilor în baza teoriei orbitalilor moleculari; tranzițiile de transfer electronic.....	pg. 87
2. Caracteristici ale benzilor de transfer electronic	pg. 91
3. Localizarea stărilor în structura energetică a cristalului	pg. 93
Anexe.....	pg. 95
Bibliografie	pg. 103

PREFAȚĂ

Acest curs se adresează cu precădere studenților din anii superiori care urmează ciclul de studii aprofundate și care au cunoștințe fundamentale de spectroscopie, atomică și moleculară, precum și doctoranzilor în domeniul spectroscopiei.

Cursul are la bază o serie de studii elaborate de autoare în cadrul activității de cercetare în domeniul spectroscopiei cristalelor de-a lungul a peste douăzeci de ani de activitate, în colectivul condus de Domnul Profesor Dr. Ath. Truția căruia îi datorăm primul curs de Spectroscopia Stărilor Condensate, tipărit în 1978.

Cursul de față se referă în cea mai mare parte la spectroscopia cristalelor în baza teoriei câmpului cristalin, teoria orbitalilor moleculari făcând obiectul unui curs anterior publicat al autoarei.

După cum știm, problemele centrale ale spectroscopiei sunt acelea de a caracteriza stările între care se produc tranzițiile responsabile de apariția benzilor spectrale de emisie, absorbite sau luminescența și de a da explicația teoretică rezultatelor experimentale.

Cristalele sunt mediile cele mai bine definite din categoria stărilor condensate; pentru ele se pot scrie relativ ușor potențialele aproximative care intră în hamiltonianul sistemului.

Entitățile active dintr-un cristal, implicate în procesele radiative, sunt complecșii formați din ionul studiat și liganzi; liganzii sunt vecinii ionului din prima sferă de coordinație, adică particulele cele mai apropiate de acesta: atomi, ioni, molecule polare sau polarizabile.

Acești complecși există și în lichide și chiar în gaze, astfel că metodele de studiu din cristale pot fi extinse și la acestea. În acest fel, spectroscopia cristalelor poate fi privită într-o accepțiune mult mai largă decât cea care se limitează strict la denumirea ei.

Mediile cristaline oferă posibilitatea de a studia atât comportarea spectrală

a lor ca un tot, măsurând fenomenele ca fotoconducția în banda fundamentală de absorbție, stările proprii rețelei chimic pure și topografic perfecte (ideale) prin spectrele excitonice, cât și nivelele localizate în banda interzisă, introduse de defectele topografice ale rețelei prin spectrele centrilor de culoare.

Toate aceste tipuri de spectre vor fi tratate în partea I-a a cursului.

Rețeaua cristalină poate deveni „gazda” pentru diverși ioni paramagnetici ale căror stări sunt localizate în banda interzisă a rețelei. În acest caz se poate studia desplicarea nivelelor energetice ale ionilor liberi sau deplasarea lor în câmpul cristalin care are totdeauna o simetrie mai joasă decât cea sferică, proprie ionului liber. Spectrele de absorbție și luminescență pot fi explicate pe baza unor modele teoretice adecvate.

Partea a II-a a cursului este consacrată spectrelor de absorbție interpretate în baza teoriei câmpului cristalin.

Dat fiind faptul că o primă caracteristică a oricărei stări electronice este simetria ei, prezentăm la începutul părții a II-a o expunere de ansamblu, scurtă dar coerentă a noțiunilor fundamentale din teoria grupurilor, precum și a aplicației acesteia în spectroscopie.

Fără a avea intenția de a face din cititor un „specialist” în acest domeniu, scopul nostru este ca acesta să poată urmări lucrările de specialitate fără a se lăsa descurajat de aspectul oarecum ermetic al notațiilor.

Aplicând rezultatele teoriei grupurilor, vom rezolva în câteva cazuri concrete problemele spectroscopiei stabilind simetria stărilor și funcțiile de undă corespunzătoare, determinând energiile nivelelor, tranzițiile permise și explicând, în fine, spectrul.

Exemplele vor fi tratate pe larg pentru ioni ai elementelor de tranziție din grupa fierului și pentru ioni din seria pământurilor rare, implicate în mediile active laser. Astfel un întreg capitol (4) tratează spectrul de absorbție al rubinului ca și spectrele cromului trivalent în alte rețele gazdă, alături de spectrele de luminescență corespunzătoare, fără de care informațiile sunt incomplete.

Un alt motiv de studiu al rubinului, în afara importanței lui ca material activ

laser este acela că mulți alți ioni (ca de exemplu Co în ZnS) nu se pot trata fără un studiu prealabil pe rubin.

Un alt capitol (5) se referă la benzile spectrale care nu pot fi atribuite complexilor cu ioni izolați ci aparțin grupurilor de ioni („clusteri”) cuplați prin interacții magnetice de schimb spin-spin.

Partea a III-a a cursului este destinată fenomenului de luminescență. Tratarea generală a luminescenței (fluorescența, fosforescența) este limitată la strictul necesar. Dinamica proceselor este explicată pe baza modelului diagramei de configurație. Dependența de concentrație și de temperatură a luminescenței este ilustrată cu exemple de ioni din grupa fierului, în special ionul de crom trivalent, în diverse rețele gazdă.

În ultimul capitol al părții a III-a va fi analizată luminescența unor sisteme cu ioni din grupa fierului, alții decât cromul, cu ioni ai pământurilor rare și ai unor actinide, uraniu trivalent în mod special, importante pentru implicațiile lor ca medii active laser.

Ultima parte a cursului (a IV-a) tratează spectrele de transfer electronic, spectre atribuite tranzițiilor nelocalizate între stări ce nu pot fi explicate în cadrul teoriei câmpului cristalin dar a căror tratare se poate greșa pe această teorie, la limita câmpului cristalin tare. Aceasta necesită includerea orbitalilor liganzilor prin metodele teoriei orbitalilor moleculari.

Aplicațiile spectroscopiei cristalelor sunt numeroase, în domenii diverse; luminofoari, laseri, semiconductori, dielectrics, aliaje, catalizatori etc. În domeniul catalizei heterogene, spectroscopia intervine nu numai în caracterizarea catalizatorilor și în eficientizarea lor ci și direct în procesul catalizei.

În final, ne mai rămâne plăcuta misiune de a mulțumi o dată în plus Domnului Profesor Dr. Ath. Truția pentru cele mai valoroase discuții și sfaturi pe marginea spectroscopiei cristalelor, a spectroscopiei și a fizicii în general.

Autoarea

I. SPECTRELE OPTICE ALE CRISTALELOR IONICE PURE

1. Introducere

Cristalele ionice prezintă, în general, o rețea periodică ce conține două tipuri de ioni de semne contrare. Cristalele în care periodicitatea rețelei este perfectă se numesc cristale ideale, perfecte.

Nici un cristal real, însă, nu atinge perfecțiunea statică a unei rețele cristaline, ideale. În afara mișcărilor atomilor cauzate de agitația termică, câteva imperfecțiuni se introduc inevitabil în procesul real al creșterii cristalelor ca de exemplu goluri, microcristale nealiniat, variații locale de compoziție etc.; chiar diamantele care sunt considerate a fi „perfecte”, au multe imperfecțiuni detectabile.

Ca exemple de cristale ionice am putea da halogenurile alcaline (NaCl, KBr, RbF, etc) care sunt solidele ideale pentru studiul experimental și teoretic, și altele ca ZnO, ZnCl₂, CdCl₂, MgF₂, ZnS, etc.

2. Benzi energetice în cristale. Cazul cristalelor ionice

Pentru descrierea dinamicii electronilor în cristal se introduce conceptul de electron al cristalului (electron Bloch) văzut ca o cvasiparticulă ce reflectă un anumit mod de comportare al electronilor într-o structură periodică infinită. Starea electronului este descrisă de așa-numitele funcții Bloch, funcții ce se bucură de o anumită proprietate de periodicitate aflată în strânsă legătură cu periodicitatea cristalului.[1]

Această proprietate se reflectă principal în comportamentul energiei, E , care devine o funcție periodică de vectorul de undă \underline{k} , cu o perioadă egală cu un vector al rețelei reciproce.

Descrierea comportării electronilor în rețeaua periodică a cristalului se realizează prin rezolvarea ecuației Schrodinger unielectronice atașată funcțiilor Bloch. În condițiile în care valorile proprii atașate trebuie să

îndeplinească condiția de periodicitate de mai sus, rezolvarea ecuației conduce la concluzia că energia electronului este o funcție multiformă de vectorul de undă K , în cadrul primei zone Brillouin. Pe baza acestor observații se ajunge într-un mod calitativ la noțiunea de benzi energetice permise și interzise.

Aceste idei generale privind spectrul energetic al electronilor în cristal pot fi concretizate pe baza a două modele teoretice: aproximația electronilor cvasiliberi și aproximația electronilor cvasilegați. Din punct de vedere fizic, în aproximația electronilor cvasiliberi se consideră că starea electronului în cristal poate fi descrisă prin starea electronului liber perturbată de potențialul periodic al rețelei. În cea de-a doua aproximație, starea electronului în cristal poate fi descrisă prin starea electronului în atomul izolat, perturbată de potențialul periodic.

Datorită caracterului localizat al electronilor în cristale ionice aceștia pot fi descriși calitativ pe baza celei de-a doua aproximații.

Conform acesteia, la formarea rețelei cristaline, nivelul energetic E al atomului izolat dă naștere unei benzi delimitate, cu o lărgime ΔE .

Unul din marile succese ale teoriei benzilor energetice a fost posibilitatea explicării distincției dintre metale, dielectrice și semiconductori. Caracteristicile acestor structuri duc la grade diferite de ocupare cu electroni a nivelelor energetice de benzi. Pentru un sistem aflat în starea fundamentală ($T=0K$) sunt posibile două cazuri: (i) electronii nu ocupă complet nivelele ultimei benzi energetice permise astfel încât cel mai înalt nivel ocupat (nivelul Fermi) se află în interiorul ultimei benzi permise și (ii) electronii ocupă complet un număr de benzi energetice astfel încât cel mai înalt nivel ocupat cu electroni coincide cu marginea superioară a ultimei benzi de energie permisă.

În primul caz, banda incomplet ocupată se numește banda de conducție iar materialele din această categorie sunt metale. În cel de-al doilea caz, banda complet ocupată se numește banda de valență iar următoarea bandă permisă, complet liberă în starea fundamentală este banda de conducție. Cele două sunt separate printr-o așa numită bandă interzisă.

În această categorie se încadrează dielectricii și semiconductorii, diferențierea acestor materiale realizându-se numai prin lărgimea benzii interzise. În clasa dielectricilor intră în general cristalele ionice.

În cazul cristalelor de halogenuri alcaline, banda provenită din nivelul n_p al ionului negativ halogen devine banda de valență în cristal iar banda provenind din nivelul n_s al atomului metal, banda de conducție. Cele două benzi sunt separate printr-o bandă interzisă largă (8-10 eV).

3. Nivelele energetice în banda interzisă

În afară de benzile permise, spectrul energetic electronic în cristal mai conține și alte tipuri de nivele situate fie în benzile interzise, fie suprapuse peste benzile permise.

Astfel în cazul cristalelor pure și perfecte pot exista nivele excitonice, nivele polaronice și nivele de suprafață.

Nivelele excitonice sunt situate în banda interzisă, foarte aproape de banda de conducție. Ele provin din interacția electron-gaură, care în anumite condiții poate forma un sistem legat de tip hidrogenoid numit exciton care intervine mai ales în fenomenele optice la dielectrici și semiconductori.

Nivelele polaronice apar tot în banda interzisă, sub banda de conducție și sunt specifice electronilor de energii mici care produc o polarizare a mediului din jur, fenomen care apare mai ales la dielectricii polari.

Stările de suprafață guvernează în special fenomenele de conducție la contactul a două cristale și se datorează condițiilor de frontieră, prin care proprietatea de simetrie-translație a cristalului este încălcată la suprafață. Ele se manifestă fie discret, fie prin coborârea sau ridicarea marginilor benzilor de energie la suprafața cristalului.

O altă categorie de nivele energetice locale, situate în general în banda interzisă se datorează imperfecțiunilor cristalului. Acestea sunt asociate diverselor tipuri de centri de culoare.

În sfârșit, o ultimă categorie de nivele energetice localizate în banda

interzisă o formează nivelele datorate impurităților introduse accidental sau în mod controlat în rețeaua gazdă. Spectrele optice de absorbție și luminescență ale unor ioni pozitivi, din grupa fierului, sau pământurilor rare de exemplu, introduși substituțional în mod controlat în rețele gazdă potrivite, constituie un subiect mult studiat datorită fenomenelor în care sunt implicați astfel de compuși cum ar fi spre exemplu efectul laser, fenomene de cataliză, de luminescență etc.

4. Absorbția fundamentală

Absorbția optică corespunzătoare tranziției electronice dintre banda de valență (BV) și banda de conducție (BC) constituie banda fundamentală de absorbție a cristalului. Aceasta limitează transparența cristalului spre lungimi de undă mici (energii mari) (fig. I.1).

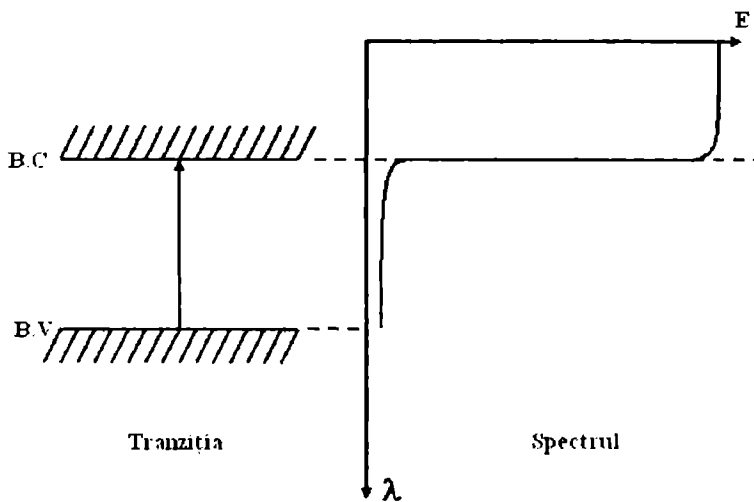


Figura I.1

În tabela I.1 sunt date valorile lungimilor de undă la care se produc absorbțiile fundamentale ale unor cristale ionice (halogenuri alcaline) [2]

Tabela I.1

Cristal	λ (nm)	Cristal	λ (nm)	Cristal	λ (nm)	Cristal	λ (nm)
LiF	120	NaF	117	KF	126	RbF	132
LiCl	185	NaCl	188	KCl	187	RbCl	192
LiBr	143	NaBr	158	KBr	162	RbBr	167
Lil	221	NaI	223	KI	219	RbI	223

În mod real însă, marginea benzii fundamentale nu este netă ca în figura I.1 din cauza agitației termice a ionilor și a influenței lor reciproce și nu se poate determina direct cu exactitate din spectru. În anumite cazuri, ea poate fi mascată de absorbția unor impurități, cel mai adesea OH^- prezent în cristale naturale și cele crescute în aer.

În laborator, prin tehnici specifice se elimină ionii OH^- din materiale înainte de creșterea cristalelor.

5. Spectrele excitonice

Prezentăm în figura I.2 o vedere de ansamblu a absorbției unui cristal pur și

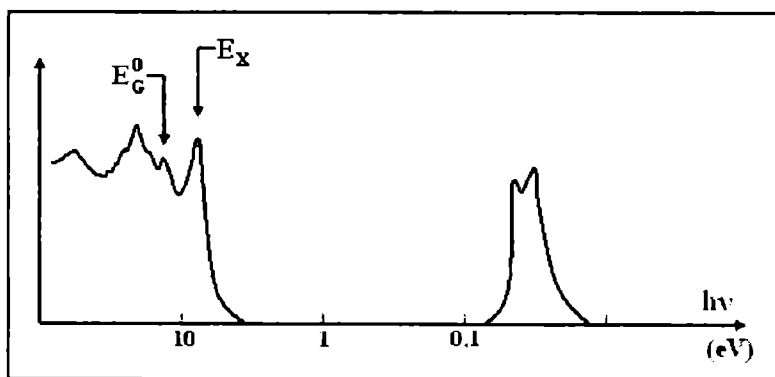


Figura I.2

perfect tipic de halogenură alcalină într-un domeniu spectral larg, din ultraviolet în

* Tehnicile sunt descrise pe larg în lucrarea XI referința [3], pag. 116

infraroșu apropiat.

În partea dreaptă a spectrului, în jurul sutimilor de electron-volt, absorbția se datorează excitării fononilor optici ai rețelei în timp ce în partea stângă, maximele de absorbție sunt asociate cu tranzițiile electronice. Între aceste extremități specifice se situează domeniul de transparență a cristalului, larg, în cazul cristalelor ionice după cum se observă din figură. În acest domeniu pot apărea în cristalele cu defecte sau impurități benzi de absorbție corespunzătoare tranzițiilor între nivelele localizate specifice acestora.

O excitare în domeniul 5-20 eV corespunzătoare părții din stânga spectrului prezentat în figura 1.2, corespunde unei tranziții a electronului p de halogen din banda de valență în banda de conducție. La temperaturi joase (azotul lichid, heliu. lichid) se observă o structură a marginii benzii de absorbție fundamentală, mascată la temperaturi mai înalte de agitația termică.

Radiația optică de energie corespunzătoare (E_x) excită electronul din banda de valență dar nu îl poate duce în banda de conducție.

În acest fel apar stări cu energie aproape de cea a marginii benzii de conducție care conduc la structurarea (maxime, umeri) marginii benzii de absorbție fundamentale (fig. 1.3).

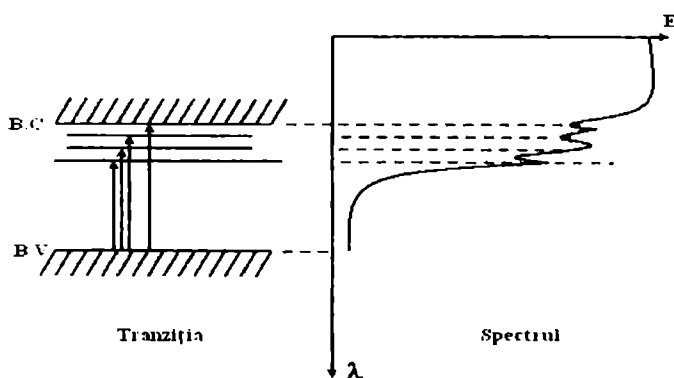


Figura 1.3

În baza modelului Wannier-Mott [4], electronul excitat se mișcă într-un câmp coulombian generat de gaura lăsată în banda de valență.

Perechea electron-gaură se numește exciton. Absorbția în benzile excitonice nu produce fotoconducție, evident deoarece nu produce electroni liberi. Fotoconducția apare numai la iradiere în banda de absorbție fundamentală (peste E_G^0).

Perechea electron-gaură poate fi privită cuantic ca un sistem hidrogenoid și astfel seria de linii observată la marginea absorbției fundamentale poate fi reprezentată printr-o formulă Rydberg modificată:

$$h\nu_n = E_G - \frac{G}{n^2} \quad n = (1),2,3,\dots \quad (1.1)$$

unde E_G este lărgimea benzii interzise iar G este energia de legătură a excitonului, legată de masa redusă a excitonului, μ și constanta dielectrică ϵ a cristalului prin relația:

$$G = 13,6 \mu \epsilon^{-2} \text{ eV} \quad (1.2)$$

Relația (1.2) este valabilă numai pentru termenii seriei corespunzătorii acelor orbitali pentru care raza e considerabil mai mare decât constanta rețelei și astfel nu ne putem aștepta la o potrivire pentru linia $n=1$.

6. Spectrele centrilor de culoare

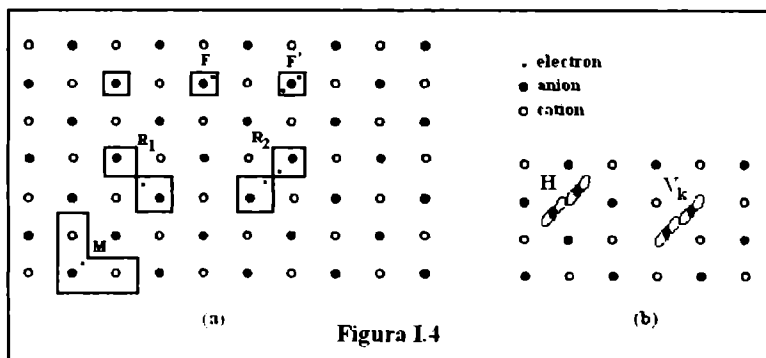
Cea mai frapantă trăsătură a centrilor de culoare, care de altfel le dă și numele, este culoarea care se manifestă într-un cristal de halogenură alcalină, de exemplu, care a fost expus la o iradiere cu radiații X. Această culoare se datorează unei absorbții puternice în regiunea vizibilă a spectrului.

Evident această absorbție este atribuită unor tranziții între nivele de energie localizate în banda interzisă a cristalului.

Aceste stări sunt legate de existența unor defecte ale rețelei cristaline pure. Imaginându-se o rețea bidimensională (cu extensie tridimensională, evident) a unui cristal de halogenură alcalină în nodurile căreia se găsesc ioni pozitivi (cationi) și ioni negativi (anioni), există defecte topografice cum sunt vacanțele de rețea (lipsa unor ioni pozitivi sau negativi din nodurile rețelei).

Aceste vacanțe, negative (lipsă ioni negativi) și pozitive (lipsă ioni pozitivi), se numesc defecte Schottky și se notează „□”, și respectiv „⊕”. În afara acestor defecte și a combinațiilor lor mai există și defecte Frenkel: ioni interstițiali împreună cu vacanțele corespunzătoare (nodurile rețelei în care ionii respectivi ar trebui să se găsească).

Acestea sunt defecte intrinseci ale cristalele reale, formate la echilibru termic, în timpul creșterii cristalele, numărul lor crescând cu creșterea temperaturii. Sarcina efectivă a vacanțelor are proprietatea de a atrage și lega electronii (găurile) care devin liberi (libere) în cristal la un moment dat printr-un mijloc oarecare. În figura 1.4 sunt prezentate entitățile care au benzi de absorbție proeminente în halogenurile alcaline pure: centrii de tip F și centrii de tip V.



Centrii de tip F presupun vacanțe de ioni negativi, pe post de entități pozitive ce captează electroni în timp ce centrii de tip V presupun vacanțe de ioni pozitivi, pe post de entități negative ce captează goluri.

Între centrii de tip F sunt de menționat: centrul F, constând dintr-o vacanță de ion negativ și un electron asociat, centrul F', obținut prin adăugarea unui al doilea electron la centrul F, centrii R₁ și R₂, constând din cupluri de vacanțe negative cu electroni, etc. Între centrii de tip V, mai studiați sunt centrii V_k și H. Centrul V_k implică o gaură autocaptată, care este împărțită de doi ioni adiacenți de halogen. În cristalul de NaCl, el este în esență o moleculă de Cl₂⁻, orientată în cristal în

direcția (110), spre deosebire de centrul H, care este o aceeași moleculă ce ocupă însă un singur loc de halogen în rețea. De menționat că analogul centrului F între centrii V este centrul V_1 , constând într-o gaură captată de o vacanță de ion pozitiv.

După cum se observă, centrii de tip F (și analogii lor, V_1) constituie cele mai simple entități formate din vacanțe de ioni negativi (pozitivi) plus electroni (găuri). Atât datorită acestei particularități care a permis elaborarea unor modele teoretice relativ simple, cât și aplicațiilor sale, acești centrii au fost și rămân printre cei mai studiați.

Deoarece centrii F absorb lumina într-un anumit domeniu spectral din vizibil, cristalul va apărea colorat în nuanța complementară culorii radiației absorbite. În cazul centrilor F absorbția se produce în domeniul 2-3 eV.

Banda de absorbție F este o bandă simplă (în primă aproximație), sub formă de clopot a cărei poziție spectrală și lărgime depinde de natura halogenurii alcaline.

În figura I.5 sunt prezentate benzile de absorbție ale centrilor de culoare F în câteva halogenuri alcaline însoțite și de culorile pe care le capătă cristalele în urma formării acestor centrii.

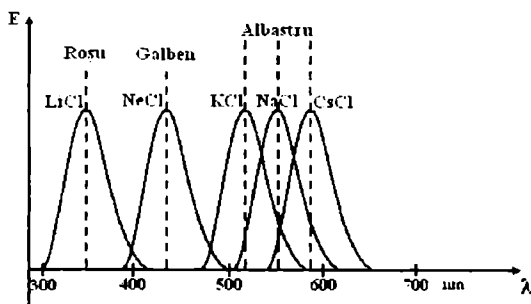


Figura I.5

Modelul teoretic al centrului F presupune că în regiunea vacanței energia este de forma unei gropi pătratice tridimensionale. În acest model, diferența de energie dintre starea fundamentală și prima stare excitată 2p este: [4]

$$E_{2p} - E_{1s} = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{8ma^2} \quad 1.3$$

unde a este distanța de la origine la bariera de potențial.

Pe baza acestui model a putut fi explicată relația empirică (experimentală) dată de Molwo și Ivey:

$$E_F = 17,7 a^{-1,84} \quad 1.4$$

unde a este constanta rețelei (pentru structura cubică simplă) în Å iar E_F este energia maximului benzii F în eV.

7. Metode de obținere a centrilor F (colorare)

Modurile obișnuite de colorare a cristalelor sunt (a) colorarea prin radiații ionizante, (b) colorarea aditivă și (c) colorarea electrolică.

a. *Colorarea prin radiații ionizante* implică folosirea radiațiilor capabile să genereze electroni liberi și găuri într-un cristal și anume radiații X și UV. Energia radiațiilor variază între 6-10 eV pentru fotonii în UV și între 10-60 keV pentru radiațiile X. Prin această metodă, stoechiometria cristalului rămâne nemodificată. Decolorarea se poate face rapid, prin expunerea la o radiație din banda de absorbție a centrului. Mecanismul decolorării este următorul: la temperatura camerei, stările excitate ale centrului F stau foarte aproape de banda de conducție și astfel electronul excitat prin absorbția radiației în banda de absorbție a centrului (expus la lumină albă) poate trece termic în banda de conducție (figura 1.6-a) de unde poate fi captat de un centru care conține găuri

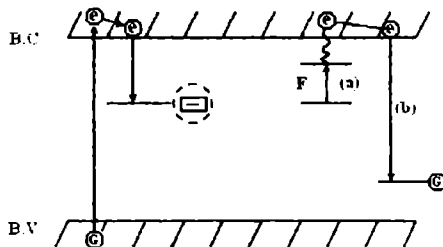


Figura 1.6

(figura I.6-b) și astfel centrul F este distrus.

În partea stângă a figurii I.6 este indicat modul de producere al centrilor F prin radiații ionizante.

b. *Colorarea aditivă* se face cu un exces de metal (propriu rețelei) introdus prin încălzirea cristalului la o temperatură mare în vaporii metalului respectiv. Atomii metalului în stare de vapori se depun pe fețele exterioare ale cristalului, cedând rețelei electronul de valență. Toate nivelele din banda de valență fiind complet ocupate, electronul nu poate merge decât în banda de conducție, de unde este captat de o vacanță anionică formând astfel centrul F. Prin acest proces cristalul crește în volum și își micșorează densitatea, fapt constatat experimental.

Cristalele colorate aditiv nu se decolorează prin iradiere în banda F, electronii trecând în banda de conducție și înapoi. Ei nu pot merge în banda de valență ca în cazul colorării cu radiații ionizante deoarece în acest caz aceasta este complet ocupată.

c. *Colorarea electrolitică*.

Prin această metodă se introduce un exces stoichiometric de metal pe cale electrolitică, la temperaturi ridicate într-un câmp electric de circa 200 V/cm^2 . În cristalul plasat între doi electrozi, la temperatură ridicată, din catod pătrund electroni care, întâlnind vacanțe anionice dau naștere centrilor F. Ioni halogen, atrași de anod părăsesc cristalul și astfel se asigură neutralitatea electrică.

Procesul se desfășoară în timp, colorând în întregime cristalul.

II. SPECTRELE DE CÂMP CRISTALIN

1. Bazele teoriei câmpului cristalin

1.1. Conceptul de complex ionic

În soluție apoasă, un ion metalic va fi înconjurat de alți ioni sau molecule neutre, de exemplu molecule de apă, într-o asociere permanentă. Agregatul constituit din ionul metalic împreună cu vecinii imediat apropiați (din prima sferă de coordinație) este numit complex. În cazul ionului de nichel, de exemplu, în soluție vor exista complecși $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ în care șase molecule de apă înconjoară ionul de nichel într-un aranjament cu simetrie octaedrică. Putem produce acești complecși dizolvând orice sare de nichel în apă; de exemplu, sulfat de nichel; în acest caz vor exista un număr egal de ioni SO_4^{2-} dând neutralitate electrică soluției. Dacă concentrăm soluția prin evaporare, sulfatul de nichel cristalizează. La temperatura camerei acesta are compoziția $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, iar analizele cristalografice cu raze X arată 6 molecule de apă în jurul fiecărui ion de nichel, ionii de sulfat și celelalte molecule de apă rămânând în afara complecșilor (între ei, în alte sfere de coordinație).

Entitățile care înconjoară ionii metalici se numesc liganzi. Exemple de liganzi mai importanți sunt: NH_3 (amoniu), CN^- (ionul cian) și ionii halogeni: F^- , Cl^- , Br^- , I^- . Un aranjament cu 6 liganzi cu simetrie octaedrică e cel mai comun, de asemenea unul cu patru liganzi, tetraedric.

1.2. Modelul câmpului cristalin. Grupul de simetrie punctual local

În clasificarea stărilor atomilor (ionilor) liberi, operatorii atașați momentelor cinetice orbital L , de spin S și total J și componentele lor, sunt foarte utili, deoarece datorită simetriei sferice a sistemului, comută cu hamiltonianul. [5]

Pentru un ion într-un complex în care simetria înconjurării nu mai este

sferică, nici unul din acești operatori nu comută cu hamiltonianul.

Dacă neglijăm interacția spin orbită, atunci S comută și poate fi utilizat în clasificarea stărilor în continuare (singleți, tripleți, cvadrupeți, etc.); L însă își pierde semnificația.

Cu toate acestea, încă mai putem clasifica stările prin intermediul comportării lor sub rotații, dar acum nu vom considera rotațiile infinitezimale, ca în cazul simetriei sferice, ci cele cu un unghi finit.

În cele ce urmează vom studia această clasificare pentru ioni în complecși și de asemenea vom vedea cum se poate face legătura cu stările ionului liber prin intermediul operatorilor L^2 și L_z .

În aproximația câmpului cristalin presupunem ionul subiect al unui câmp electric datorat liganzilor considerați puncte cu sarcină electrică, într-un mediu nepolarizabil și perfect dielectric, în care ionii metalici nu acționează între ei. Natura aproximației e clară:

- ✓ am împărțit electronii în cei care aparțin ionului care sunt tratați cuantic și aceia ai mediului care sunt în fond tratați clasic
- ✓ stările excitate ale mediului nu sunt luate în seamă și, deși neizotropic el nu are nici polarizare magnetică permanentă.

Cu toate acestea experiența arată că aproximația este bună pentru cristalele ionice.

În teoria câmpului cristalin, efectul înconjurării este tratat ca o perturbație asupra ionului liber. Pentru ionii plasați într-un cristal, condiția aplicării acestei teorii este ca electronii să fie suficient de localizați, iar interacțiile cuantice între ioni și liganzi să poată fi neglijate.

Condiția localizării electronilor este bine îndeplinită în cazul elementelor care au pături interioare complet ocupate [Anexa 1], cele mai importante în raport cu aplicațiile fiind:

- grupa fierului cu pătura $3d^n$ incomplet ocupată (Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ,

etc.);

➤ grupa lantanidelor cu pătura $4f^n$ incomplet ocupată (Nd^{3d} , Sm^{2+} , Dy^{2+} , Pr^{3+} , Tm^{2+} , etc.);

➤ grupa actinidelor cu pătura $5f^n$ incomplet ocupată (U^{3+}).

Deși aparent simetria complexșilor este una simplă (octaedrică, tetraedrică), în realitate, datorită tensiunilor, impurităților sau vacanțelor din rețea, forma geometrică poate fi alungită sau comprimată după o anumită axă. Dacă mărimea deformării este importantă, se va lua în considerare simetria mai joasă (tetragonală, trigonală, etc.), conform formei reale a complexului. Schema energetică va suferi mici deplasări și despicări, vizibile în spectru.

Dacă $V(r, \theta, \varphi)$ este potențialul electric al înconjurării cu simetrie punctuală (elementele de simetrie lasă un punct fix – nucleul ionului metalic), atunci hamiltonianul sistemului va fi:

$$H = H_0 + \sum_{i=1}^N V(r_i, \theta_i, \varphi_i) \quad (II.1)$$

În relația de mai sus H_0 este hamiltonianul ionului liber cu N electroni.

Aranjamentul liganzilor care produc câmpul electrostatic prezintă de cele mai multe ori o simetrie. Există astfel posibilitatea efectuării unor operații de simetrie (rotiri în jurul axelor de simetrie, reflexii față de plane de simetrie, inversia față de un centru de simetrie), care conduc sistemul într-o stare indiscernabilă de cea inițială. Astfel de operații comută cu hamiltonianul II.1. Presupunem nucleul central fix și îl privim ca pe o sarcină punctiformă. Numim grup de simetrie punctual local totalitatea operațiilor de simetrie care lasă hamiltonianul invariant. Acestea au următoarele proprietăți:

a) Aplicând două elemente succesive R_1 și R_2 , rezultatul satisface definiția unei operații de simetrie:

$(R_1 R_2)f = R_1(R_2 f)$, pentru orice funcție f ; R_1, R_2 nu comută în mod necesar;

b) Aplicând trei elemente de simetrie succesiv, legea asociativității este îndeplinită:

$$R_1(R_2R_3) = (R_1R_2)R_3$$

c) Dacă notăm R^{-1} operația inversă lui R , vom obține elementul identitate E :

$$R^{-1}R = RR^{-1} = E$$

d) $RE = ER = R$ pentru toate R

Orice set de elemente care îndeplinește condițiile de mai sus se numește în matematică grup. De aceea am numit setul de operații de simetrie grup de simetrie.

Amintim acum definiția formală a unui grup abstract care este un set G de elemente care satisface condițiile:

- a) pentru orice $g \in G, h \in G$, produsul $gh \in G$
- b) legea asociativității este îndeplinită pentru orice $ghj \in G$: $(gh)j = g(hj)$
- c) Există elementul identitate E în G astfel că $Eg = gE = g$ pentru orice $g \in G$
- d) Orice element $g \in G$, are un invers $g^{-1} \in G$ astfel că $gg^{-1} = g^{-1}g = E$.

Grupurile de simetrie de interes pentru noi sunt finite. De asemenea degenerarea oricărei valori proprii a lui H este finită.

Se poate defini o relație de echivalență (similaritate) pentru elementele grupului, astfel că două elemente g și h se zice că sunt similare (conjugate) dacă există un element p aparținând grupului, astfel că:

$$h = p^{-1}gp$$

Elementele conjugate se constituie în clase ale grupurilor. [6]

1.3. Reprezentările matriciale ale grupurilor

Orice set de elemente care se multiplică în acord cu tablele de multiplicare a unui grup abstract formează o reprezentare a grupului.

O reprezentare matricială a unui grup G se realizează făcând să

corespundă fiecărui element a o matrice $A(a)$ astfel că ansamblu matricilor $A(a)$ să constituie un grup $D(G)$, legea de compunere internă fiind multiplicarea matricilor.

Va trebui să avem, oricare ar fi a și $b \in G$:

$$A(ab) = A(a)A(b)$$

În particular, dacă E este elementul identitate a lui G :

$$A(E)A(E) = A(E)$$

$$A(a)A(e) = A(e)A(a) = A(a)$$

Baza reprezentării

Matricile A , care sunt matrici pătrate, pot fi considerate ca realizând o aplicație lineară a unui spațiu vectorial E_n în el însuși. De exemplu, transformărilor coordonatelor prin operațiile de simetrie li se pot asocia matrici de ordin trei care formează o reprezentare a grupului.

O bază R_n în acest spațiu e constituită din n vectori linear independenți. Dacă spațiul E_n are n dimensiuni, reprezentarea se zice că e de ordin n (n este inferior sau egal cu ordinul grupului).

Reprezentarea dată de exemplu mai sus, are o bază tridimensională și este astfel de ordinul 3.

Fie Γ o reprezentare a grupului G formată din matricile $A(a)$. Se zice că reprezentarea Γ e reductibilă dacă există o bază, astfel că matricile $A(a)$ să se poată scrie sub forma:

$$A(a) = \begin{pmatrix} A_1(a) & 0 \\ 0 & A_2(a) \end{pmatrix}$$

Se spune că există în acest caz două subspații complementare invariante (pentru transformările definite de $A(a)$).

Se definește ca reprezentare ireductibilă o reprezentare Γ_α , care nu conține nici un subspațiu invariant. Sau cu alte cuvinte nu există o bază care să

transforme toate matricile în forma de mai sus. Numărul reprezentărilor ireductibile ale unui grup este același cu numărul claselor.

Prin definiție se numește caracter al reprezentării Γ , atașat unui element a al grupului G , $\chi(a)$ urma matricii $A(a)$:

$$\chi(a) = \text{Urma } A(a)$$

Toate elementele unei clase au același caracter. În anexa 2 sunt date tabelele de caractere pentru cele mai importante grupuri de simetrie.

Produsul direct a două reprezentări.

Fie Γ_1 și Γ_2 două reprezentări ale unui grup, ireductibile sau nu. Reprezentarea Γ_1 este constituită din matricile $A_1(a)$, reprezentarea Γ_2 de matricile $A_2(a)$.

Se poate arăta că se poate obține o a treia reprezentare Γ asociind elementului $a \in G$ produsul direct:

$$A(a) = A_1(a) \times A_2(a)$$

Reprezentarea Γ , produsul direct al celor două reprezentări Γ_1 și Γ_2 are drept caractere produsele caracterelor reprezentărilor Γ_1 și respectiv Γ_2 .

1.4. *Despicarea unui nivel caracterizat de momentul orbital L într-un câmp cristalin*

Aplicațiile teoriei grupurilor în spectroscopie au la bază următoarea teoremă:

Dacă hamiltonianul unui sistem este invariant la operațiile de simetrie ale grupului G , atunci funcțiile de undă corespunzătoare unui nivel energetic caracterizat de numărul cuantic L , formează o bază pentru o reprezentare a grupului G , \mathcal{D}_L .

Dacă reprezentarea este reductibilă, starea e degenerată accidental, iar degenerarea poate fi ridicată.

Dacă reprezentarea este ireductibilă, starea rămâne degenerată, gradul de degenerare fiind egal cu dimensiunea reprezentării.

Fiecare sistem: atom, moleculă sau complex poate fi raportat la un grup de simetrie iar fiecare nivel energetic (stare) al acestui sistem se raportează la o reprezentare ireductibilă a grupului.

Grupul sferic K_h poate fi reprezentat de subgrupul rotațiilor R_3 . Pentru acesta se obțin reprezentările ireductibile Γ_L , având dimensiunea $g = 2L + 1$, conform cărora se transformă cele $2L + 1$ funcții proprii Ψ_{LM} ale operatorilor L^2 și L_z .

Se știe că sub o rotație a axelor, armonicile sferice $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ se transformă ca o combinație lineară de armonice sferice de ordinul 1:

$$\hat{R}Y_l^m(\theta, \varphi) = \sum_{m=-l}^l D_{mm'}(R) Y_l^{m'}(\theta, \varphi) \quad \text{II.2}$$

Cele $2l+1$ armonice sferice formează astfel o bază pentru o reprezentare a lui $R_3 - D_l$ care este ireductibilă în grupul sferic.[2] Știind că toate rotirile cu același unghi α față de orice axă fac parte din aceeași clasă, pentru a obține caracterele reprezentărilor, considerăm rotațiile $R_z(\alpha)$ cu unghiul α în jurul axei Oz.

Dar: $R_z(\alpha)Y_l^m(\theta, \varphi) = Y_l^m(\theta, \varphi)e^{im\alpha}$

Rotației $R_z(\alpha)$ îi este atașată matricea $\mathfrak{R}_z(\alpha)$:

$$\mathfrak{R}_z(\alpha) = \begin{pmatrix} e^{-il\alpha} & 0 & & 0 & 0 \\ 0 & e^{-i(l-1)\alpha} & & 0 & 0 \\ \cdot & & \cdot & & \cdot \\ \cdot & & \cdot & & \cdot \\ 0 & 0 & & e^{i(l-1)\alpha} & 0 \\ 0 & 0 & & 0 & e^{il\alpha} \end{pmatrix} \quad \text{II.3}$$

Caracterul acestei matrici este:

$$\chi_l(\alpha) = \sum_{m=-l}^l e^{im\alpha} \text{ sau } \chi_l(\alpha) = \frac{\sin(2l+1)\frac{\alpha}{2}}{\sin\frac{\alpha}{2}} \quad \text{II.4}$$

Reducerea reprezentării $2l+1$ dimensională, D_l , a grupului sferic în reprezentările ireductibile Γ_i ale unui grup punctual de simetrie, se face conform relației:

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi_l(R) \chi_i(R) \quad \text{II.5}$$

unde, a_i – numărul care arată de câte ori reprezentarea ireductibilă se produce în reprezentarea reductibilă D_l .

h - ordinul grupului

χ_l - caracterele reprezentării D_l

χ_i - caracterele reprezentării Γ_i

Dacă introducem un ion într-o rețea cristalină, simetria înconjurării nu va mai fi sferică, ci va fi o simetrie mai joasă: octaedrică, tetraedrică, trigonală, tetragonală, etc.

În acest caz, cele $2L+1$ funcții de undă ce caracterizează o stare L a ionului liber se vor grupa astfel încât noile seturi de funcții obținute ca combinații lineare de cele vechi vor constitui baze pentru reprezentările ireductibile la care vor aparține noile nivele energetice (stări).

Exemplu: dacă ionul e introdus într-un câmp cristalin de simetrie O_h sau T_d , fiecare nivel energetic de ion liber cu degenerare mai mare decât 3 se va despică în două sau mai multe subnivele conform descompunerii reprezentării D_l în reprezentările ireductibile ale grupului O_h sau T_d (relația II.5). Se obțin astfel rezultatele următoare:

$$(S) D_0 \longrightarrow \Gamma_1(A_1)$$

$$(P) D_1 \longrightarrow \Gamma_4(T_1)$$

$$(D) D_2 \longrightarrow \Gamma_3(E) + \Gamma_4(T_2) \quad \text{II.6}$$

$$(F) D_3 \longrightarrow \Gamma_2(A_2) + \Gamma_4(T_1) + \Gamma_5(T_2)$$

$$(G) D_4 \longrightarrow \Gamma_1(A_1) + \Gamma_3(E) + \Gamma_4(T_1) + \Gamma_5(T_2)$$

$$(H) D_5 \longrightarrow \Gamma_3(E) + 2\Gamma_4(T_1) + \Gamma_5(T_2)$$

Orientarea orbitalilor d față de axele cubului.

Dacă plasăm un ion pozitiv cu un singur electron într-un câmp cristalin produs de 6 sarcini negative plasate la $x = \pm a$, $y = \pm a$, $z = \pm a$ de ionul central (în originea sistemului) electronul va „simți” influența liganzilor în mod diferit depinzând de orientarea orbitalilor d față de axele cubului în cele două stări e și t_2^* .

Din tabela de caractere pentru grupul O_h (sau O) se observă că pentru reprezentarea e avem bază orbitalii d_z^2 și $d_{x^2-y^2}$, iar pentru reprezentarea t_2 , orbitalii d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} . (vezi Anexa 2)

Știm că distribuția spațială a acestor orbitali este de tip lobar. Cele două seturi de orbitali se diferențiază după aceea că în timp ce d_z^2 și $d_{x^2-y^2}$ au maximum distribuției după axele z , x , y , celelalte d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} au maximum distribuției după direcția bisectoarelor acestor axe. [5]

În figura II.1 sunt reprezentați câte un orbital din cele 2 seturi diferite și anume d_z^2 și d_{yz} .

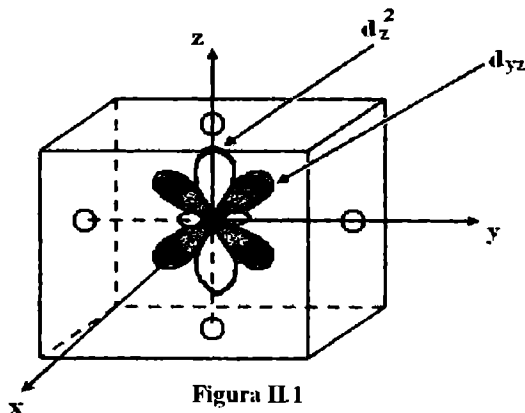


Figura II.1

* Ca și în spectroscopia ionului liber notăm cu litere mici stările unielelectronice

Acei orbitali care au o distribuție electronică mai mare spre liganzi, vor fi mai puternic respinși de electronii liganzilor și prin urmare vor avea o energie mai mare decât cei a căror distribuție se abate de la direcția ion - ligand.

În cazul nostru cu simetrie O_h cea mai puternică interacție se va realiza pentru orbitalii d_z^2 și $d_{x^2-y^2}$. Prin urmare energia nivelului e_g , va fi mai mare decât a lui t_{2g} .

Pentru un complex cu simetrie tetraedrică în care liganzii sunt în vârfurile cubului, (unul da, unul nu) orbitalii d_{yz} , d_{xy} , d_{zx} vor interacționa mai puternic cu electronii liganzilor și prin urmare vor avea energie mai mare. Situația este prezentată în figura II.2.

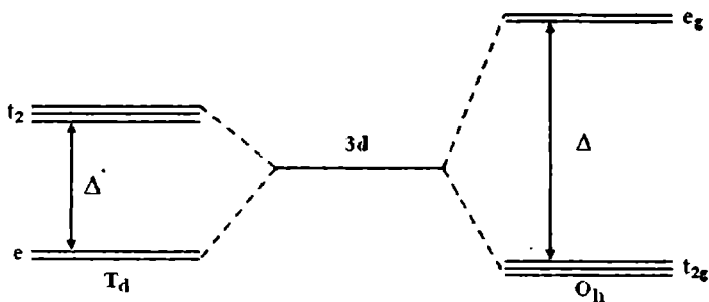


Figura II.2

Diferența de energie dintre nivelele energetice e_g și t_{2g} , pentru O_h , e_g și t_{2g} deoarece funcțiile d sunt pare (indicele g semnificând „gerade” adică par) este tăria câmpului cristalin și se notează cu Δ (vezi figura II.2).

În cazul simetriei tetraedrice care implică doar 4 liganzi, tăria câmpului cristalin este mai mică. O consecință a acestui fapt este aceea că spectrele complexelor tetraedrice sunt deplasate spre energii mici în spectru (spre roșu) față de cele ale complexelor octaedrice.

2. Nivelele energetice de câmp cristalin

Am văzut până acum că teoria grupurilor fixează numărul de nivele în care se despică un nivel energetic al ionului liber introdus într-un câmp cristalin ca fiind egal cu numărul reprezentărilor ireductibile ale grupului local de simetrie în care se reduce reprezentarea reductibilă D_L , clasifică stările (Γ) cu degenerările

lor egale cu dimensiunile reprezentărilor.

Vom aplica acum teoria câmpului cristalin pentru a găsi energiile nivelelor. Reamintim că aceasta se poate aplica numai dacă sunt satisfăcute următoarele condiții:

- electronii ionului sunt suficient de localizați pentru ca efectul înconjurării să fie mic față de interacțiile dintre nucleul ionului și electronii proprii;
- interacțiile de natură cuantică dintre ioni și liganzi să fie neglijabile (rețele inerte);
- interacțiile de natură cuantică dintre ionii activi spectroscopic (metalici, cationi) să fie neglijabile.

Ionii elementelor de tranziție în cristale ionice, în concentrații limitate, îndeplinesc aceste condiții.

Determinarea energiilor se realizează prin soluționarea problemei de valori proprii pentru hamiltonianul (I.1).

Aceasta se face prin metoda perturbațiilor în trei scheme de cuplaj:

a) schema pământurilor rare în care atât energia de interacție electrostatică dintre electroni Q , cât și energia de interacție spin-orbită H_{so} sunt mai mari decât interacția cu câmpul cristalin.

Scriem hamiltonianul pentru ionul cu N electroni în pătura incomplet ocupată sub forma:

$$H = H_0 + Q + H_{so} + H_c \quad \text{II.7}$$

unde:

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}, \quad Q = \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad H_{so} = \sum_{i=1}^N \zeta_i s_i, \quad H_c = e \sum_{i=1}^N V_i \quad \text{II.8}$$

unde V este potențialul electric creat de liganzi.

În această schemă: $Q > H_{LS} > H_c$

În teoria câmpului cristalin, termenul H_c este privit ca o perturbație asupra

nivelelor de structură fină a ionului liber. Problema este aici a descompunerii reprezentării D_J în reprezentările ireductibile ale grupurilor.

Această schemă se aplică în cazul ionilor pământurilor rare și a ionilor actinidelor, cu pături f incomplet ocupate.

b) schema câmpului slab

Această schemă consideră H_c ca o perturbație a nivelelor energetice reprezentate de termenii spectrali și după aceasta introduce interacția spin-orbită.

$$Q > H_c > H_{so}$$

Ionii primei grupe de tranziție (grupa fierului) aparțin acestui caz într-un mare număr de compuși.

c) schema câmpului tare

În acest caz, orbitalii nu mai sunt $|nlm_l m_s\rangle$ ci combinații lineare de aceștia care formează baze pentru reprezentările ireductibile ale grupului de simetrie a potențialului V .

$$H_c > Q > H_{so}$$

Acesta este cazul câtorva complecși covalenți ai elementelor de tranziție (în special Fe și Co).

Pentru a calcula energiile nivelelor pentru ionii din grupa fierului de configurație d^n , ne vor trebui 4 parametri și anume: B și C parametrii Racah, constanta spin-orbită ξ (dacă vom ține seama și de interacția spin-orbită), din spectroscopia ionului liber, precum și parametrul Δ , tăria câmpului cristalin.

2.1 Expresia potențialului de câmp cristalin

Potențialul electric într-un punct (r, θ, φ) creat de o sarcină punctiformă aflată în punctul $(r_0, \theta_0, \varphi_0)$ este:

$$V(r, \theta, \varphi) = \frac{e}{|\vec{r} - \vec{r}_0|} \tag{II.9}$$

Mărimea $\frac{e}{|\vec{r} - \vec{r}_0|}$ poate fi dezvoltată în serie de polinoame Legendre $P_k(\cos \omega)$,

unde ω este unghiul dintre \vec{r} și \vec{r}_0 . [5] Înconjurarea fiind externă ionului, putem scrie:

$$\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_0|} = \frac{1}{r_0} \sum_{k=1}^{\infty} \left(\frac{r}{r_0}\right)^k P_k(\cos \omega) \quad \text{II.10}$$

Putem dezvolta acum $P_k(\cos \omega)$ în serie de armonice sferice. Obținem:

$$P_k(\cos \omega) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{m=-k}^k \Theta_k^m(\theta) \Theta_k^m(\theta_0) \varphi_m(\theta) \varphi_m^*(\theta_0) \quad \text{II.11}$$

Cum potențialul este în mod necesar real va trebui să stabilim expresia $\text{Re } V(r, \theta, \varphi)$. Introducând în II.9 expresiile II.10 și II.11 obținem:

$$\text{Re } V(r, \theta, \varphi) = \frac{e}{r_0} \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{r}{r_0}\right)^k \frac{2}{2k+1} \sum_{m=-k}^k \Theta_k^m(\theta) \Theta_k^m(\theta_0) \cos m(\varphi - \varphi_0) \quad \text{II.12}$$

Pentru electronii \underline{d} , elementele de matrice ale potențialului $\langle \varphi_i | V | \varphi_j \rangle$ vor fi diferite de 0 numai pentru $k \leq 2l$, k fiind număr par. Prin urmare, din dezvoltarea în serie a potențialului vom scrie numai termenii până la ordinul 4.

În cazul înconjurării octaedrice în care cele 6 sarcini e care înconjoară ionul activ aflat în originea sistemului de coordonate sunt situate în punctele: $x = \pm a, y = \pm a, z = \pm a$, unde a este constanta rețelei, expresia potențialului V este: [7]

$$V = \frac{6e}{a} + \frac{35e}{4a^5} \frac{4\sqrt{\pi}}{15^5} r^4 \left[Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right] + \dots \quad \text{II.13}$$

Se poate arăta că:

$$\frac{4\sqrt{\pi}}{15} r^4 \left[Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \right] \equiv x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \quad \text{II.14}$$

Înlocuind II.14 în II.13 obținem:

$$V = \frac{6e}{a} + D \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right) \quad \text{II.15}$$

Constanta $D = \frac{35e}{4a^5}$ se numește constanta potențialului și este un

parametru empiric. În cazul înconjurării tetraedrice în care 4 sarcini e sunt situate în punctele de coordonate: (a a a), (a -a -a), (-a -a a) și (-a a -a) expresia potențialului este:

$$V = \frac{4e}{a} - \frac{35e}{9a^5} \frac{4\sqrt{\pi}}{15} r^4 \left\{ Y_4^0 + \sqrt{\frac{5}{14}} (Y_4^4 + Y_4^{-4}) + \frac{i}{\sqrt{2}} [Y_3^{-2} - Y_3^2] \right\} + \dots \quad \text{II.16}$$

Se poate arăta că:

$$\frac{i}{\sqrt{2}} [Y_3^{-2} - Y_3^2] = \frac{\sqrt{105}}{2\sqrt{\pi}} \frac{xyz}{r^3} \quad \text{II.17}$$

Ținând seama de relațiile II.14 și II.17, expresia II.16 se poate scrie:

$$V = \frac{4e}{a} + D \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right) + \frac{20e}{\sqrt{3}a^4} xyz + \dots \quad \text{II.18}$$

unde, $D = \frac{35e}{9a^5}$, constanta potențialului.

Termenii impari nu vor contribui la calculul elementelor de matrice pentru că funcțiile d sunt pare; ei pot însă produce amestecuri între stări de parități diferite (p și d de exemplu) afectând probabilitățile de tranziție.

Din cele de mai sus rezultă:

$$\frac{D_{(\text{tetraedric})}}{D_{(\text{octaedric})}} = -\frac{4}{9} \quad \text{II.19}$$

În calculul energiilor, termenii $\frac{6e}{a}$ și $\frac{4e}{a}$ din expresiile II.13 și II.18 se pot

omite, ei determinând doar o deplasare a nivelelor.

2.2 Elementele de matrice unielectronice ale potențialului de câmp cristalin de simetrie O_h sau T_d pentru electronii d

Elementele de matrice vor fi de forma:

$$V_{ij} \equiv \langle u_i | V | u_j \rangle \quad \text{II.20}$$

unde V este o sumă de operatori unielectronici : $V = \sum_{k=1}^N V_k$.

Dacă funcțiile u_i sunt funcțiile de undă pentru electronul 3d atunci:

$$u_i(r, \theta, \varphi) = R_{3d}(r) Y_2^{m_i}(\theta, \varphi) \quad \text{II.21}$$

unde. $m_i = 2, 1, 0, -1, -2$

În acest caz va trebui să rezolvăm integrale de tipul:

$$\int R_{3d}^2 Y_2^{m_i} Y_2^{m_j} V r^2 dr \sin\theta \, d\theta \, d\varphi \quad \text{II.22}$$

Separăm integrala radială și notăm:

$$q = \frac{2e}{105} \int R_{3d}^2 r^4 r^2 dr \equiv \frac{2e}{105} \overline{r^4} \quad \text{II.23}$$

Integralele peste unghiuri se rezolvă numeric*. Se obțin următoarele rezultate pentru elementele de matrice diferite de 0:

$$e\langle \pm 2 | V | \pm 2 \rangle = D \cdot q$$

$$e\langle \mp 2 | V | \pm 2 \rangle = 5D \cdot q \quad \text{II.24}$$

$$e\langle \pm 1 | V | \pm 1 \rangle = -4D \cdot q$$

$$e\langle 0 | V | 0 \rangle = 6D \cdot q$$

Expresia q trebuie privită ca o altă constantă empirică deoarece funcțiile R_{3d} nu pot fi exact cunoscute. Constanta q apare întotdeauna în calculul energiilor multiplicată cu constanta potențialului, D și doar produsul $D \cdot q$ se determină experimental. $D \cdot q$ se numește parametru de câmp cristalin.

Pentru a obține energiile celor două nivele de câmp cristalin, e și t_2 , în cazul

* Un exemplu de calcul se găsește în referința 3, pagina 80

unui câmp cristalin slab, calculăm corecția la energie în primul ordin al teoriei perturbațiilor. Matricea de perturbație se obține folosind relațiile II.24. Într-o formă convenabilă ea este:

$$\begin{matrix}
 m \downarrow & 2 & -2 & 1 & -1 & 0 \\
 2 & \left(\begin{array}{cccccc}
 Dq & 5Dq & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 5Dq & Dq & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & -4Dq & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & -4Dq & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 6Dq
 \end{array} \right) \\
 -2 & & & & & \\
 1 & & & & & \\
 -1 & & & & & \\
 0 & & & & &
 \end{matrix}$$

Scădem E pe diagonală și rezolvăm ecuația:

$$\det |V_{ij} - E\delta_{ij}| = 0$$

II.25

Obținem:

$$E_{1,2,3} = -4Dq;$$

$$E_{4,5} = 6Dq.$$

În figura II.3 este prezentată despicarea nivelului de energie 2D al unui ion cu un singur electron (Ti^{3+} de exemplu) în câmp cristalin (a) octaedric și (b) tetraedric.

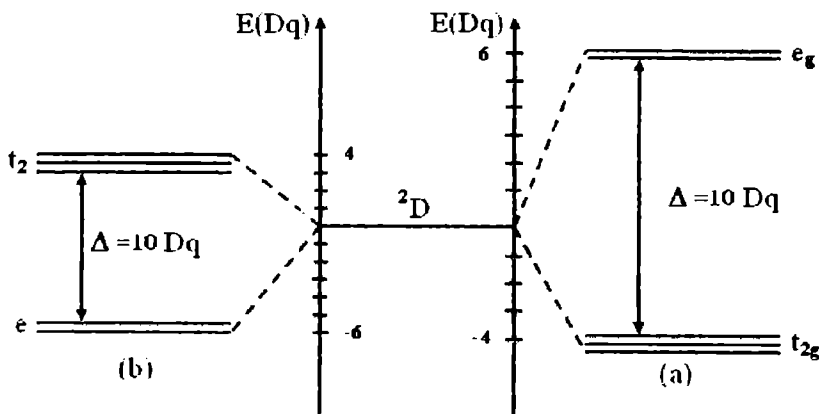


Figura II.3

Inversarea ordinii în scara energiilor a nivelelor e și t_2 în simetrie T_d se datorează faptului că $D < 0$; de asemenea, tăria câmpului cristalin este mai mică în

T_d. (vezi relația II.19)

2.3 Cazul câmpului cristalin slab

Luăm ca exemplu calcularea energiei nivelelor de câmp cristalin în care se despică nivelul fundamental al configurației d^2 și anume 3F .

$${}^3F \rightarrow {}^3A_2 + {}^3T_2 + {}^3T_1$$

Problema este de a găsi corecțiile la energia stării 3F a ionului liber în primul ordin al teoriei perturbațiilor. Vom neglija complet cuplajul spin-orbită.

Utilizăm schema (nl ml ms) pentru orbitalii unielectronici. Ne sunt necesare elementele de matrice ale expresiei $V = \sum_k V(r_k)$, o sumă de operatori unielectronici.

Potențialul V nu are elemente de matrice diferite de 0 între stări cu spini diferiți. Vom scrie stările lui 3F cu o anumită valoare (oricare) a lui M_s , de exemplu $M_s=1$ și vom determina energiile nivelelor într-o formă strict analogă cu cea utilizată în cazul unui singur electron. Pentru $M_s=1$, stările unielectronice sunt cele din tabela II.1.

Tabela II.1

	m_l					M_L	Termen
	2	1	0	-1	-2		
1	↑	↑				3	3F
2	↑		↑			2	3F
3	↑			↑		1	} ${}^3F, {}^3P$
4		↑	↑			1	
5	↑				↑	0	} ${}^3F, {}^3P$
6		↑		↑		0	
7			↑	↑		-1	} ${}^3F, {}^3P$
8		↑			↑	-1	
9			↑		↑	-2	3F
10				↑	↑	-3	3F

Funcțiile de undă ϕ_M pentru 3F sunt:

$$\phi_3 = (2^+, 1^+), \phi_2 = (2^+, 0^+)$$

$$\phi_1 = \sqrt{\frac{3}{5}} (2^+, -1^+) + \sqrt{\frac{2}{5}} (1^+, 0^+)$$

$$\phi_0 = \sqrt{\frac{1}{5}} (2^+, -2^+) + \sqrt{\frac{4}{5}} (1^+, -1^+) \quad \text{II.26}$$

$$\phi_{-1} = \sqrt{\frac{3}{5}} (1^+, -2^+) + \sqrt{\frac{2}{5}} (0^+, -1^+)$$

$$\phi_{-2} = (0^+, -2^+), \phi_{-3} = (-1^+, -2^+)$$

Pentru 3P avem:

$$\phi_1 = \sqrt{\frac{2}{5}} (2^+, -1^+) - \sqrt{\frac{3}{5}} (1^+, 0^+)$$

$$\phi_0 = \sqrt{\frac{4}{5}} (2^+, -2^+) - \sqrt{\frac{1}{5}} (1^+, -1^+) \quad \text{II.27}$$

$$\phi_{-1} = \sqrt{\frac{2}{5}} (1^+, -2^+) - \sqrt{\frac{3}{5}} (0^+, -1^+)$$

Pentru a calcula elementele de matrice folosim relațiile II.24 ca și următoarele relații de calcul pentru elementele de matrice nenule: [7]

$$\langle \phi_i | V | \phi_i \rangle = \sum_{k=1}^N \langle u_k | V | u_k \rangle \quad \text{II.28}$$

$$\langle \phi_i | V | \phi_j \rangle = (-1)^\tau \langle u_\lambda^i | V | u_\lambda^j \rangle \quad \text{II.29}$$

pentru ϕ_i și ϕ_j diferind printr-o singură funcție de undă unielectronică

τ - paritatea permutării care transformă pe u_i în u_j ,

$\langle \phi_i | V | \phi_i \rangle = 0$ pentru ϕ_i și ϕ_j diferind prin mai multe funcții de undă

unielectronice

Matricea de perturbație scrisă în formă convenabilă este:

* Vezi referința [5]

$$\begin{array}{c}
 M_L \rightarrow \\
 \downarrow
 \end{array}
 \begin{array}{ccccccc}
 2 & -2 & 1 & -3 & 3 & -1 & 0 \\
 \\
 2 & \left(\begin{array}{ccccccc}
 7Dq & -5Dq & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 -5Dq & 7Dq & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & -Dq & -\sqrt{15}Dq & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & -\sqrt{15}Dq & -3Dq & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & -3Dq & -\sqrt{15}Dq & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & -\sqrt{15}Dq & -Dq & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -6Dq
 \end{array} \right)
 \end{array}$$

Scăzând E pe diagonala matricii de mai sus și rezolvând ecuația seculară obținem: $E_1 = 12 Dq$; $E_{2,3,4} = 2Dq$; $E_{5,6,7} = -6Dq$.

Funcțiile de undă care diagonalizează matricea de perturbație se vor găsi ca și combinații lineare de funcțiile II.26*. Ele vor fi:

$$\Psi_1(A_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_2 - \Phi_{-2})$$

$$\Psi_2(T_2) = \sqrt{\frac{5}{8}}\Phi_1 - \sqrt{\frac{3}{8}}\Phi_{-3}$$

$$\Psi_3(T_2) = \sqrt{\frac{5}{8}}\Phi_{-1} - \sqrt{\frac{3}{8}}\Phi_3$$

$$\Psi_4(T_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_2 + \Phi_{-2})$$

II.30

$$\Psi_5(T_1) = \sqrt{\frac{5}{8}}\Phi_1 + \sqrt{\frac{5}{8}}\Phi_3$$

$$\Psi_6(T_1) = \sqrt{\frac{3}{8}}\Phi_{-1} - \sqrt{\frac{5}{8}}\Phi_3$$

$$\Psi_7(T_1) = \Phi_0$$

Expresiile energiilor pentru nivelele configurației d^n se regăsesc în configurația complementară d^{10-n} , dar semnul lui Dq se schimbă. Aceasta deoarece electronii sunt echivalenți „găurilor” cu excepția sarcinii, iar Dq

* Un exemplu de calcul pentru funcțiile de undă este dat în referința [5] p.92

depinde de sarcina electronică la puterea întâi. Elementele de matrice pentru interacția electrostatică depind de sarcina la puterea a doua și deci nu schimbă semnul. Expresiile energiilor sunt valabile și pentru simetria T_d unde Dq schimbă semnul și valoarea.

În figura II.4 sunt prezentate despiciările nivelului fundamental al configurației d^2 (3F) în câmp octaedric (a) și tetraedric (b).

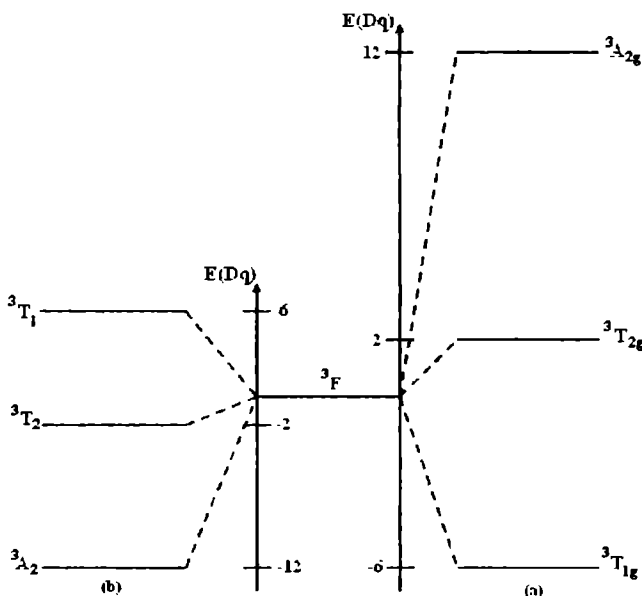


Figura II.4

Multiplicitatea stării fundamentale (cea maximă, potrivit legii lui Hund) se va menține atâta timp cât câmpul rămâne slab. La câmpuri tari, legea lui Hund nu mai este respectată. (vezi paragraful 2.4)

Energiile termenilor de câmp cristalin pentru toți termenii spectrali ai unei configurații sunt reprezentate în funcție de parametrul Dq în diagramele de energie.

În figurile II.5 și II.6 sunt prezentate diagramele de energie pentru configurațiile $3d^2$ și respectiv $3d^8$ în câmp octaedric.

Parametrii B și C determină separarea nivelelor de ion liber. Știm că ei nu pot fi calculați teoretic exact. Pentru ionul în câmp cristalin acești parametri mai

trebuie ajustați pentru a obține cea mai bună apropiere de datele experimentale.

Valorile tipice pentru seria $3d^n$ sunt $B \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$, $\frac{C}{B} = 4,5$ pentru ionul liber.

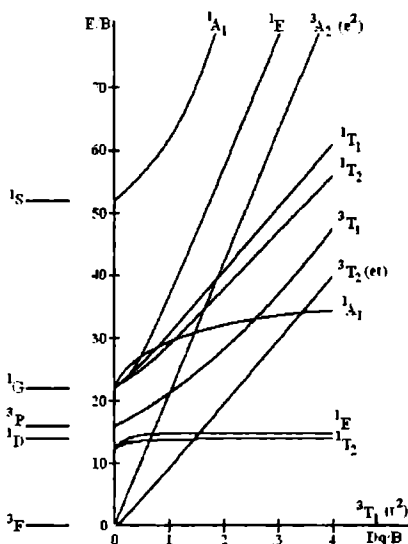


Figura II.5

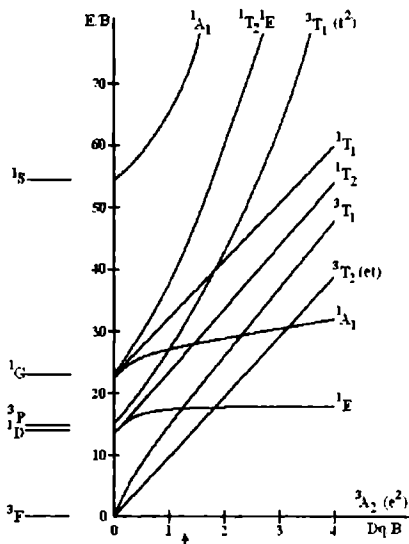


Figura II.6

În cristal parametrul B este în general mai mic, raportul $\frac{C}{B}$ variind între 4-4,5. Valorile parametrului Dq determinat experimental pentru ionii bivalenți din grupa fierului sunt de aproximativ 1000 cm^{-1} și de aproximativ 1700 cm^{-1} pentru ionii trivalenți.

Interacțiunea de configurație

În schema câmpului slab noi cerem ca stările individuale să aparțină unui termen spectral al ionului liber deși numerele cuantice L și M_L nu mai sunt numere cuantice bune (le vom considera „aproximativ” bune).

Pentru configurațiile d^2 , d^3 respectiv d^8 și d^7 reprezentarea T_1 se produce de două ori: o dată aparținând stării F (notăm T_1^a) și o dată pentru starea P (notăm T_1^b).

Apare astfel o interacție între termenii F și P care conțin componente T_1 ; va trebui să rezolvăm o ecuație seculară de grad 2 pentru a ridica această degenerare.

Exemplificăm pentru configurația d²

Funcțiile de undă pentru ³F sunt cele din relațiile II.26, cele pentru ³P, obținute prin ortogonalizare, sunt date de relațiile II.27.

Raportăm energiile termenilor la energia termenului ³F, termenul fundamental de ion liber. Știind că diferența de energie dintre stările F și P este 15 B, pentru ionul liber [5], iar elementul de matrice nediagonal este:

$$\langle 30 | V | 10 \rangle = 4Dq$$

Obținem pentru matricea interacției expresia:

$$\begin{matrix} (L, M_L) \downarrow & |30\rangle & |10\rangle \\ \langle 30| & & \\ \langle 10| & \begin{pmatrix} -6Dq & 4Dq \\ 4Dq & 15B \end{pmatrix} & \end{matrix} \quad \text{II.31}$$

Ecuția seculară corespunzătoare f(E, Dq)=0 are ca soluții:

$$E(T_1^a, T_1^b) = -3Dq + 7,5B \pm \frac{1}{2} \sqrt{225B^2 + 180BDq + 100Dq^2} \quad \text{II.32}$$

Aceași ecuație este valabilă și pentru d⁷, în timp ce pentru d³ avem f(E, -Dq)=0 [7]

În general, pentru configurația dⁿ energiile nivelelor se obțin prin rezolvarea seturilor de ecuații seculare corespunzătoare fiecărei reprezentări.

În tabela II.2 sunt date energiile nivelelor pentru n = 2, 3, 4, 5, 6 pentru simetrie Oh.[8]

Tabela II.2

Configurație		Termen	Expresia energiei termenului în câmp cristalin
Liber	Câmp crist.		
d ²	t ₂ ²	³ T ₁	7,5B-3Dq-0,5(225B ² +100Dq+180DqB) ^{1/2}
		¹ E	-8Dq+9B+2C-6B ² /10Dq
		¹ T ₂	-8Dq+9B+2C-12B ² /10Dq
		¹ A ₁	-8Dq+18B+5C-108B ² /10Dq

	t_2e	3T_2 3T_1	+2Dq $7,5Dq-3Dq+0,5(225B^2+100Dq+180DqB)^{1/2}$
	e^2	3A_2	+12Dq
d^3	t_2^3	4A_2	-12Dq
		2E	-12Dq+9B+3C-50B ² /10Dq
		2T_1	-12Dq+9B+3C-24B ² /10Dq
		2T_2	-12Dq+15B+5C-176B ² /10Dq
	t_2^2e	4T_2	-2Dq
d^4	t_2e^2	4T_1	$7,5B+3Dq-0,5(225B^2+100Dq^2-180DqB)^{1/2}$
		4T_1	$7,5B+3Dq+0,5(225B^2+100Dq+180DqB)^{1/2}$
	t_2^4	3T_1	-16Dq+6B+5C-64B ² /10Dq
		1E	-16Dq+12B+7C-82B ² /10Dq
		1T_2	-16Dq+12B+7C-208B ² /10Dq
	t_2^3e	5E	-6Dq
	$t_2^2e^2$	5T_2	+4Dq
d^5	t_2^5	2T_2	-20Dq+15B+10C-140B ² /10Dq
	t_2^4e	4T_1	-10Dq+10B+6C-26B ² /10Dq
		4T_1	-10Dq+18B+6C-38B ² /10Dq
	$t_2^3e^2$	6A_1	0
		4A_1	10B+5C
		4E	10B+5C
4T_2		13B+5C	
4E		17B+5C	
	$t_2^4e^2$	4T_1	19B+7C
		4A_2	22B+7C
d^6	t_2^6	1A_1	-24Dq+5B+8C-120B ² /10Dq
	t_2^5e	3T_1	-14Dq+5B+5C-70B ² /10Dq
		3T_2	-14Dq+13B+5C-106B ² /10Dq
		1T_1	-14Dq+5B+7C-34B ² /10Dq
		1T_2	-14Dq+21B+7C-118B ² /10Dq
	$t_2^4e^2$	5T_2	-4Dq
	$t_2^3e^3$	5E	+6Dq

2.4. Cazul câmpului cristalin tare

Câmpul cristalin tare produce un efect asemănător efectului Paschen - Back, distrugând cuplajul LS al ionului. Pentru electroni d în câmp cubic, în locul numerelor cuantice L și S se introduc numerele de ocupare ale orbitalilor t și e . Neglijând interacția dintre electroni, configurațiile sunt obținute prin repartizarea electronilor la orbitalii t și/sau e . Astfel configurațiile posibile de 2 electroni în O_h sunt: t_g^2 , $e_g t_g$ și e_g^2 , în ordinea crescătoare a energiilor. Energia unei configurații se obține prin considerarea numărului de electroni în orbitalii t_{2g} cu energia $E(t_{2g}) = -4Dq$ și a numărului de electroni în orbitalii e_g cu $E(e_g) = 6Dq$.

Starea energetică a unei configurații se despică sub acțiunea interacției electrostatice dintre electroni, astfel că vor apărea mai multe stări multielectronice.

Corecțiile la energia configurației, pentru fiecare termen ce descrie o stare multielectronică se exprimă în funcție de parametrii Slater ca și în spectroscopia atomică deoarece setul de orbitali t_{2g} și e_g este similar orbitalilor atomici uzuali.

Numărul de stări care provin dintr-o configurație și simetria fiecăreia se determină prin reducerea produsului direct al reprezentărilor orbitalilor ocupați, ținând seama de principiul de excluziune la lui Pauli.

De exemplu, configurația t_2e conduce la reprezentările în care se descompune produsul direct $t_{2g} \times e_g$, adică $T_{1g} + T_{2g}$ și deoarece electronii sunt în orbitali diferiți, vom avea atât stări de singlet cât și de triplet:

$$t_{2g} \times e_g = {}^1T_{1g} + {}^1T_{2g} + {}^3T_{1g} + {}^3T_{2g} \quad \text{II.33}$$

Configurațiile t_2^2 și e_2^2 necesită excluderea unor stări datorită faptului că electronii ocupă același orbital.

Atribuirile corecte ale multiplicităților termenilor configurațiilor t_2^2 și e_2^2 se poate face, în principal, prin două metode: metoda corelării stărilor de câmp slab și respectiv de câmp tare (diagrama de corelare) și metoda diminuării simetriei. [2]

Vom prezenta metoda corelării stărilor care are la bază faptul că numărul și

tipurile de stări trebuie să fie aceleași atât în aproximația câmpului slab cât și în aproximația câmpului tare, pentru o configurație electronică dată.

Corelarea se face ținând seama de corespondența biunivocă între stările celor două extreme și de faptul că stările de aceeași multiplicitate de spin și aceeași simetrie nu se pot încrucișa.

În figura II.7 este prezentată diagrama de corelare a stărilor ionului în câmp cristalin slab (stânga) cu stările ionului în câmp cristalin tare (dreapta). Numai termenii multielectronici proveniți din configurația et sunt însoțiți de multiplicitățile de spin, celelalte urmează a fi atribuite. Respectând principiul neîncrucișării, stările din dreapta se pot corela, fără ambiguitate, cu cele din stânga, devenind astfel posibilă atribuirea multiplicităților de spin. Astfel, conform diagramei:

$$t_{2g} \times t_{2g} = {}^3T_{1g} + {}^1T_{2g} + {}^1E_g + {}^1A_{1g} \tag{II.34}$$

$$e_2 \times e_2 = {}^3A_{2g} + {}^1E_g + {}^1A_{1g} \tag{II.35}$$

În cazul simetriei T_d se obține analog diagrama de corelare prezentată în figura II.8. Se observă că stările sunt aceleași ca în simetria O_h , dar inversate.

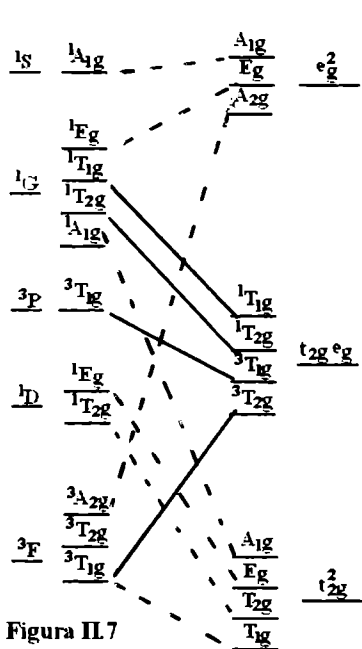


Figura II.7

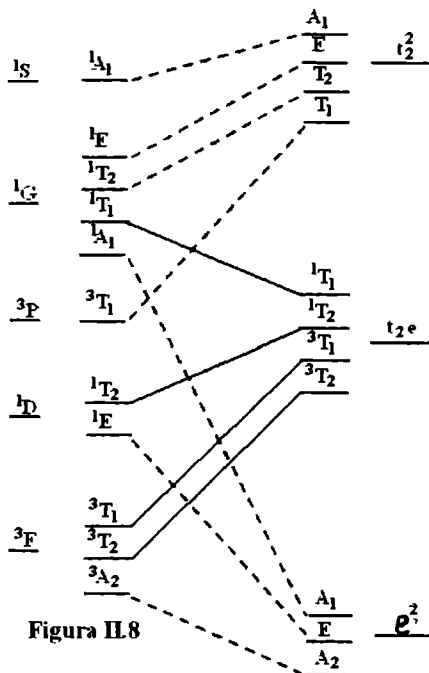


Figura II.8

În ceea ce privește metoda diminuării simetriei, se caută un subgrup al grupului O_h astfel încât reprezentările stărilor multielectronice de mai sus să se descompună în reprezentări unidimensionale (sau sume de acestea)*.

Determinarea energiilor nivelelor.

Configurația t_{2g}^2

Orbitalii t_{2g} sunt descriși de următoarele funcții de undă: [5]

$$d_{yz} : t_{2\xi} = i/\sqrt{2} (|21\rangle + |2-2\rangle)$$

$$d_{zx} : t_{2\eta} = -1/\sqrt{2} (|21\rangle - |2-1\rangle) \quad \text{II.36}$$

$$d_{xy} : t_{2\zeta} = 1/i\sqrt{2} (|22\rangle - |2-2\rangle)$$

Starea de triplet ($S=1$) este descrisă, în acord cu principiul Pauli, de funcțiile determinant:

$$\Psi_1 = |\eta^+\xi^+|, \quad \Psi_2 = |\eta^+\zeta^+|, \quad \Psi_3 = |\xi^+\zeta^+| \quad \text{II.37}$$

Aceste funcții sunt baza pentru starea de triplet, ${}^3T_{1g}$ (vezi relația II.34).

Stările de singlet ($S=0$) sunt descrise de următoarele funcții de undă:

$$\Theta_1 = 1/\sqrt{2} (|\eta^+\xi^-| - |\eta^-\xi^+|)$$

$$\Theta_2 = 1/\sqrt{2} (|\eta^+\zeta^-| - |\eta^-\zeta^+|)$$

$$\Theta_3 = 1/\sqrt{2} (|\xi^+\zeta^-| - |\xi^-\zeta^+|) \quad \text{II.38}$$

$$\Theta_4 = |\eta^+\eta^-|$$

$$\Theta_5 = |\xi^+\xi^-|$$

$$\Theta_6 = |\zeta^+\zeta^-|$$

Setul de șase funcții θ conține 3 seturi de funcții de undă care sunt baze pentru reprezentările ${}^1A_{1g}$, 1E_g , ${}^1T_{2g}$.

* vezi referința 2 pag. 127

Setul $(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$ este baza pentru ${}^1T_{2g}$. Din funcțiile $\theta_4, \theta_5, \theta_6$ se pot alcătui baze pentru ${}^1A_{1g}$ și 1E_g astfel:

$$\Psi({}^1A_{1g}) = 1/\sqrt{3} \theta_4 + 1/\sqrt{3} \theta_5 + 1/\sqrt{3} \theta_6$$

$$\Psi({}^1E_g) = 1/\sqrt{6} \theta_4 + 1/\sqrt{6} \theta_5 - 4/\sqrt{5} \theta_6 \quad \text{II.39}$$

$$\Psi({}^1E_g) = 1/\sqrt{2} (\theta_4 - \theta_5)$$

Cu aceste funcții proprii matricea hamiltonianului de perturbație e^2/r_{12} este diagonală.

Corecțiile la energie se calculează după cum știm.[5] Astfel:

$$E({}^3T_{1g}) = E(\psi_1) = J(\eta, \xi) - K(\eta, \xi) \quad \text{II.40}$$

unde J și K sunt integralele Coulomb și de schimb respectiv.

În termenii parametrilor Slater ele sunt:

$$J((\eta, \xi)) = F_0 - 2F_2 - 4F_4 \quad \text{II.41}$$

$$K((\eta, \xi)) = 3F_2 + 20F_4$$

Introducând aceste valori în relația (40) obținem:

$$E({}^3T_{1g}) = F_0 - 5F_2 - 24F_4 = A - 5B \quad \text{II.42}$$

Similar se obțin valorile:

$$E({}^1T_{2g}) = E(\theta_1) = F_0 + F_2 + 16F_4 = A + B + 2C$$

$$E({}^1E_g) = E\left[1/\sqrt{2}(\theta_4 - \theta_5)\right] = F_0 + F_2 + 16C = A + B + 2C \quad \text{II.43}$$

$$E({}^1A_{1g}) = F_0 + 10F_2 + 76F_4 = A + 10B + 5C$$

Amintim că trecerea de la parametrii Slater la parametrii Racah A, B, C se face conform relațiilor:

$$A = F_0 - 49F_4$$

$$B = F_2 - 5F_4$$

$$C = 35F_4$$

La energiile scrise mai sus trebuie adunată valoarea $2E(t_{2g}) = -8Dq$.

Stările ${}^1T_{2g}$ și 1E_g sunt degenerare accidentale.

Configurația e^2

Orbitalii e sunt descriși de funcțiile de undă:

$$d_z : e\theta = |20\rangle$$

$$d_{x-y} : e\epsilon = 1/\sqrt{2} [|22\rangle + |2-2\rangle] \quad \text{II.44}$$

Stările de singlet sunt, în acord cu principiul lui Pauli:

$$|\Psi_1\rangle = |\theta^+\theta^-\rangle$$

$$|\Psi_2\rangle = |\epsilon^+\epsilon^-\rangle \quad \text{II.45}$$

$$|\Psi_3\rangle = 1/\sqrt{2} (|\theta^+\epsilon^-\rangle - |\theta^-\epsilon^+\rangle)$$

Se poate stabili:

$$\psi(^1A_1) = 1/\sqrt{2} (\Psi_1 + \Psi_2) \quad \text{II.46}$$

Funcțiile ψ_3 și $\psi' = 1/\sqrt{2} (\Psi_2 - \Psi_1)$ formează baza pentru 1E . Astfel obținem:

$$E(^3A_2) = E(\psi) = F_0 - 8F_2 - 9F_4 = A + 8B + 4C$$

$$E(^1A_1) = F_0 + 8F_2 + 51F_4 = A - 8B \quad \text{II.47}$$

$$E(^1E) = E(\psi_3) = F_0 + 21F_4 = A + 2C$$

La aceste energii se adaugă $2E(e_g) = 12Dq$.

Configurația et

Componentele corespunzătoare termenilor acestei configurații sunt: [9]

$$|^3T_1\rangle = |\xi^+\epsilon^+\rangle$$

$$|^3T_2\rangle = |\zeta^+\theta^+\rangle$$

$$|^1T_1\rangle = 1/\sqrt{2} (|\zeta^+\epsilon^-\rangle - |\zeta^-\epsilon^+\rangle) \quad \text{II.48}$$

$$|^1T_2\rangle = 1/\sqrt{2} (|\zeta^+\theta^-\rangle - |\zeta^-\theta^+\rangle)$$

Energiile au valorile:

$$E(^3T_1) = A + 4B$$

$$E(^3T_2) = A - 8B$$

$$E(^1T_1) = A + 4B + 2C$$

$$E(^1T_2) = A + 2C$$

La energii se adaugă valoarea:

$E(t_{2g}) + E(e_g) = -4Dq + 6Dq = 2Dq$ în câmp octaedric, pentru configurațiile d^4 , d^5 , d^6 și d^7 , la câmpuri tari, multiplicitatea de spin a nivelului fundamental poate fi mai mică decât cea a nivelului fundamental al ionului liber. Aceasta datorită faptului că peste o anumită valoare a tăriei câmpului cristalin Δ_0 , un nivel superior al ionului liber cu o multiplicitate de spin mai mică se plasează, pentru ionul în câmp cristalin, sub nivelul cu spin maxim, devenind astfel nivel fundamental. În figura II.9 este prezentată această situație pentru configurația $3d^7$.

Pentru simetria T_d , tăria câmpului cristalin fiind mai mică, nu se atinge valoarea critică Δ_0 și astfel nivelul fundamental va rămâne cel din cazul ionului liber.

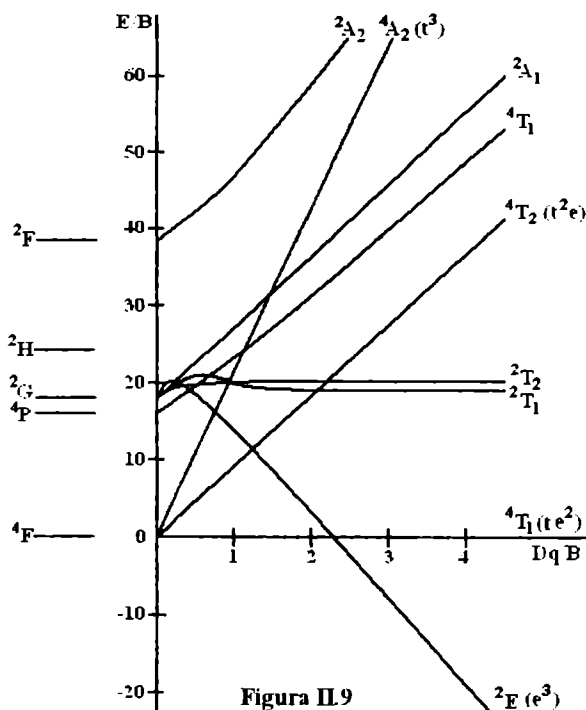
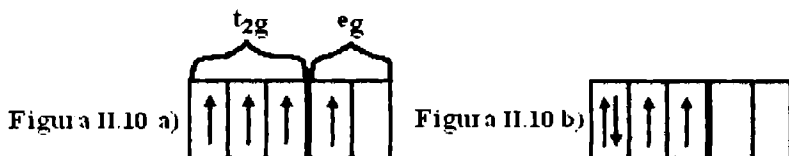


Figura II.9

Considerând setul de orbitali d unielectronici despațiți în cele două

seturi distincte t_{2g} și e_g , ocuparea acestor orbitali cu electroni se face ținând seama de mărimile a două energii și anume Δ , diferența de energie între orbitalii t_{2g} și e_g și P , energia de împerechere a electronilor. Pentru configurația d^4 dacă $\Delta < P$ (cazul câmpului slab), atunci după ocuparea cu câte un electron a celor trei stări t_{2g} de aceeași energie orbitală, următorul electron va merge în orbitalul e_g (fig. II.10-a). În acest caz configurația electronică va fi $t_{2g}^3 e_g$, iar spinul total al configurației, $S=2$.

Dacă $\Delta > P$ (cazul câmpului tare), cel de-al patrulea electron nu va trece în orbitalul e_g ci va împerechea un electron t_{2g} (fig. II.10-b). În acest caz configurația electronică va fi t_{2g}^4 , iar spinul total al configurației, $S=1$.



Se poate stabili experimental o valoare critică a parametrului Δ și anume Δ_0 care face trecerea de la un caz la celălalt.

Cazul câmpului slab se mai numește cazul spinului mare („high spin”) iar cel al câmpului tare, cazul spinului mic („low spin”).

În mod asemănător și în cazul configurațiilor d^5 , d^6 și d^7 vor exista două tipuri de configurații: la câmp slab $\Delta < \Delta_0$, configurație „high spin” și la câmp tare $\Delta > \Delta_0$, configurație „low spin”.

3. Regulile de selecție pentru tranzițiile dipolar electrice

Spectrul de emisie sau absorbție al unui complex este constituit din totalitatea tranzițiilor permise de regulile de selecție.

Pentru ca o tranziție indusă de un operator T , între două stări i și f , să fie permisă, trebuie ca elementul de matrice T_{if} să fie diferit de zero.

Fie T_{if} elementul de matrice al unui operator T care induce o tranziție între o stare inițială ψ_i și una finală ψ_f .

$$T_{if} = \int \Psi_i^* T \Psi_f d\tau \quad \text{II.50}$$

unde, ψ_i este o funcție proprie aparținând unei reprezentări Γ_i ;

ψ_f este o funcție proprie aparținând unei reprezentări Γ_f .

Operatorul T „aparține reprezentării Γ_T ”, adică se transformă ca matricile acestei reprezentări.

Regula de selecție este următoarea:

Elementul de matrice T_{if} este diferit de 0 numai dacă produsul direct $\Gamma_i \times \Gamma_T \times \Gamma_f$ conține reprezentarea total simetrică Γ_1 .

$$\Gamma_i \times \Gamma_T \times \Gamma_f \supset \Gamma_1 \quad \text{II.51}$$

Această regulă este echivalentă pentru reprezentări reale cu următoarea:

Elementul de matrice T_{if} este diferit de 0 numai dacă produsul $\Gamma_T \times \Gamma_f$ conține Γ_i .

$$\Gamma_T \times \Gamma_f \supset \Gamma_i \quad \text{II.52}$$

Momentul dipolar electric se transformă ca un vector (x,y,z) și aparține reprezentării T_2 pentru simetrie T_d și reprezentării T_{1u} pentru simetrie O_h .

Tabelele II.3 și II.4 indică tranzițiile permise în cazul T_d și respectiv O_h (cele marcate cu o cruce).

Tabela II.3

	A_1	A_2	E	T_1	T_2
A_1					+
A_2				+	
E				+	+
T_1		+	+	+	+
T_2			+	+	+

Se observă din tabela II.4 că legea Laporte este respectată: tranzițiile între stările de aceeași paritate $g \rightarrow g$ și $u \rightarrow u$ sunt interzise.

Tabela de caractere a grupului complet O_h (grup care se obține multiplicând

rotațiile cu inversia: $O_h = O \times i$) conține de două ori mai multe clase și de două ori mai multe reprezentări ireductibile decât O .

Tabela II.4

O_h	A_{1g}	A_{2g}	E_g	T_{1g}	T_{2g}	A_{1u}	A_{2u}	E_u	T_{1u}	T_{2u}
A_{1g}									+	
A_{2g}										+
E_g									+	+
T_{1g}						+		+	+	+
T_{2g}							+	+	+	+
A_{1u}				+						
A_{2u}					+					
E_u				+	+					
T_{1u}	+		+	+	+					
T_{2u}		+	+	+	+					

Rotațiile C_r care constituie o clasă a grupului O constituie încă o clasă formată din produsele $C_r \times i$.

Fiecărei reprezentări Γ_α îi va corespunde în O_h două reprezentări $\Gamma_{\alpha g}$ și $\Gamma_{\alpha u}$ (gerade - par și ungerade - impar); caracterele unei rotații oarecare și ale produsului său cu i sunt aceleași pentru $\Gamma_{\alpha g}$ și sunt egale și de semn contrar pentru $\Gamma_{\alpha u}$. Se poate astfel imediat obține tabela de caractere corespunzătoare prin corespondența următoare:

O	
	Clasa C_r
Γ_α	$\chi_{\alpha r}$

→

O_h		
	C_r	$C_r \times i$
$\Gamma_{\alpha g}$	$\chi_{\alpha r}$	$\chi_{\alpha r}$
$\Gamma_{\alpha u}$	$\chi_{\alpha r}$	$-\chi_{\alpha r}$

Experimental s-au constatat abateri de la aceste reguli de selecție. Explicația ar fi existența în cristalul de simetrie O_h a unor distorsiuni statice (permanente) și a unor dinamice (agitație termică) care dau contribuții

asimetrice la funcțiile de undă.

În cristal, tranzițiile între stări de aceeași paritate se produc prin amestecul orbitalilor de paritate opusă care se poate face fie prin absența centrului de simetrie al câmpului (T_d) sau prin distrugerea acestui centru prin vibrații (vezi cuplajul vibronic).

Pentru atribuirea corectă a benzilor de absorbție la tranzițiile corespunzătoare, se compară energiile la care apar acestea cu diagrama nivelelor de energie. De exemplu, pentru cristalul de KNiF_3 în care ionul de nichel bivalent ocupă un loc octaedric, potrivirea cea mai bună este pentru $Dq=740 \text{ cm}^{-1}$.

În figura II.11, în stânga sunt prezentate nivelele de energie pentru ionul de nichel bivalent în simetrie octaedrică, în funcție de parametrul Dq până la $Dq=740 \text{ cm}^{-1}$, în dreapta fiind prezentate maximele de absorbție atribuite tranzițiilor de pe nivelul fundamental $^3A_{2g}$ (comun pentru toate) la nivelele de energie menționate

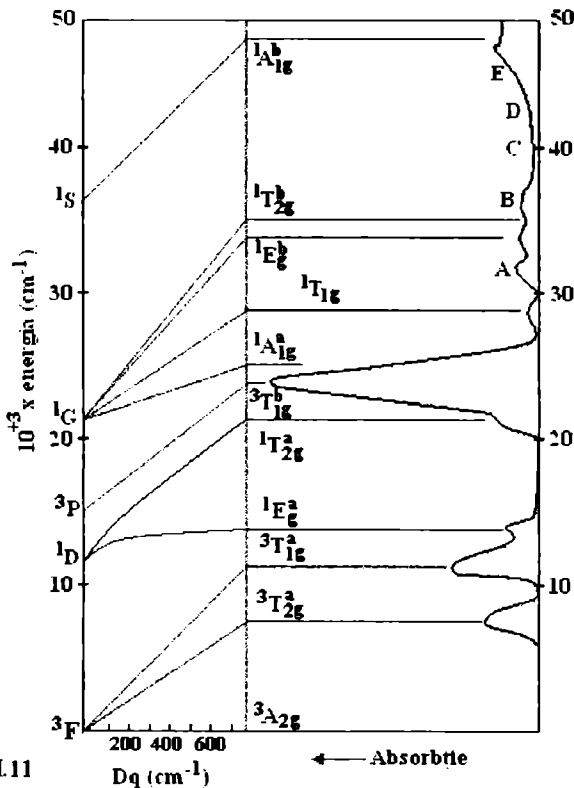


Figura II.11

pe diagramă. Se observă că benzile rezultate din tranzițiile permise de regula spinului sunt mult mai intense decât cele de intercombinație.

4. Efectele distorsiunilor locale asupra stărilor energetice ale complexilor. Distorsiunea tetragonală și distorsiunea trigonală

Vom prezenta distorsiunile ce apar în câteva situații importante și anume:

- Ionul Cr^{3+} în Al_2O_3 se află într-un câmp cristalin octaedric, în prima aproximație dar, la o observare mai riguroasă, simetria reală nu este octaedrică ci trigonală D_{3d} .
- Ionul Cr^{3+} în MgO sau ionul Mn^{2+} în ZnS se găsesc într-un câmp tetragonal, D_{4h} .

În aceste cazuri, câmpul tetragonal sau trigonal poate fi considerat o perturbație mai mare sau mai mică la câmpul octaedric.

Simetria trigonală e caracterizată prin prezența unei axe de ordin 3. Este simetria romboedrului obținut dintr-un cub care a suferit o elongație sau o aplatizare după o diagonală. Simetria completă este $D_{3d} = D_3 \times i$. D_3 este grupul diedru de ordin trei iar i este inversia. Tabela de caractere a lui D_3 este prezentată în tabela II.5.

Tabela II.5

Notație		E	$2C_3$	$3C_2$	Baze
A_1^Γ	Γ_1^Γ	1	1	1	d_z^2
A_2^Γ	Γ_2^Γ	1	1	-1	z
E^Γ	Γ_3^Γ	2	-1	0	(x,y)

Simetria tetragonală este caracterizată prin prezența unei axe de ordin 4; simetria completă este cea a unui paralelipiped drept cu baza pătrat și corespunde grupului $D_{4h} = D_4 \times i$.

Tabela de caractere a lui D_4 este prezentată în tabela II.6.

Tabela II.6

Notația		E	C ₂	2C ₄	2C' ₄	2C'' ₂	Baze
At ₁	Γ ₁	1	1	1	1	1	d _z ²
At ₂	Γ ₂	1	1	1	-1	-1	z
Bt ₁	Γ ₃	1	1	-1	1	-1	d _{x²-y²}
Bt ₂	Γ ₄	1	1	-1	-1	1	d _{xy}
Et	Γ ₅	2	-2	0	0	0	(x,y) și (d _{xz} , d _{yz})

Tabela de corelare a stărilor din câmp cubic cu cele din simetria tetragonală și respectiv trigonală este dată în tabela II.7.

Tabela II.7

Cubic	Tetragonal	Trigonal
A ₁	At ₁	A ₁ ^T
A ₂	Bt ₁	A ₂ ^T
E	At ₁ +Bt ₁	E ^T
T ₁	At ₂ +E	A ₂ ^T + E ^T
T ₂	Bt ₂ +Et	A ₁ ^T + E ^T

În figura II.12 sunt prezentate despicățile nivelelor energetice ale unui electron d în câmp octaedric cu distorsiune trigonală (a) și în câmp T_d cu distorsiune tetragonală (b), conform rezultatelor din tabela II.7.

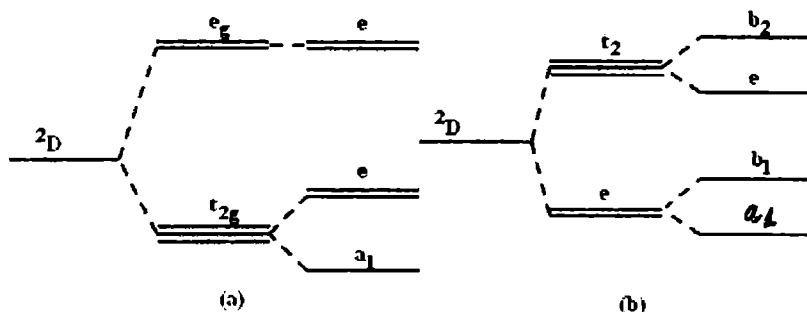


Figura II.12

Distorsiunile trigonală și respectiv tetragonală pot fi puse în evidență atât de spectroscopia de rezonanță paramagnetică, cât și de spectrele de fluorescență ale complexilor respectivi.

Ca exemplu vom arăta efectul acestor distorsiuni asupra spectrelor de luminescență în cazul Cr^{3+} în Al_2O_3 și respectiv MgO .

a. Cr^{3+} în Al_2O_3

Cromul încorporat în anumite cantități în cristalul de corindon Al_2O_3 dă naștere cristalului de rubin. Acesta se produce, după cantitatea de Cr^{3+} în următoarele forme în funcție de concentrație:

- rubin roz - $5 \cdot 10^{-4}$ Cr
- rubin roșu standard - $5 \cdot 10^{-3}$ Cr
- rubin roșu intens - 10^{-2} Cr

Știm că doar prima formă se folosește ca material activ laser. Corindonul are o simetrie trigonală, grupul punctual local este D_{3d} dar în cazul introducerii ionului Cr^{3+} substituțional (în locul Al^{3+}) simetria este mai joasă (C_3).

Celula unitară romboedrică conține 2 molecule Al_2O_3 . Fiecare ion Al^{3+} este înconjurat de un „octaedru distorsionat” în vârfurile căruia sunt 6 ioni O^{2-} . Ionii Cr^{3+} în rubin substituie ionii Al^{3+} fig. II.13-a. Dacă se neglijează

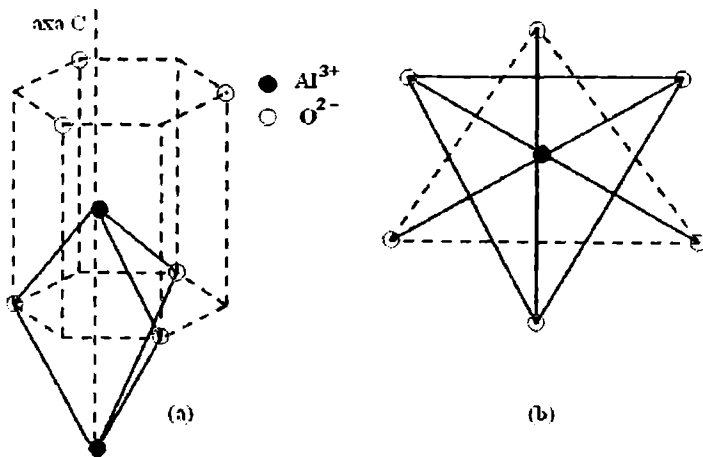


Figura II.13

distorsiunea octaedrului, câmpul cristalin „văzut” de ionul Cr^{3+} este de simetrie Oh.

Aranjamentul ionilor de oxigen priviți de pe axa C, conține două triunghiuri echilaterale în plane horizontale (axa C fiind verticală) fig. II.13-b.

Cele două triunghiuri din figura II.13-b sunt plasate unul deasupra și unul sub ionul Al^{3+} . Dacă ele ar fi riguros echidistante de Al^{3+} și dispuse ca în figură, câmpul ar fi riguros octaedric.

În realitate:

- ionul Al^{3+} nu este echidistant față de planele celor două triunghiuri ci mai apropiat de triunghiul superior (1,856 Å față de 1,969 Å);
- ionii O^{2-} din planul superior se plasează puțin spre exteriorul vârfurilor triunghiului; cei din planul inferior puțin spre interiorul vârfurilor;
- triunghiul superior este rotit cu $2^\circ 8'$ în sens invers acelor de ceasornic iar cel inferior în sensul acelor de ceasornic.

Dacă n-ar fi decât distorsiunea (a), simetria ar fi C_{3v} . Distorsiunea (c) distruge simetria față de planele de reflexie verticale (σ_v) și astfel simetria reală este C_3 . Nu există prin urmare centru de simetrie în rubin.

Tratarea problemei nivelelor de energie se separă în două mari etape:[8]

- Descrierea configurației $3d^3$ în câmp octaedric cu alegerea potrivită a parametrilor Dq, B și C.
- Introducerea câmpului trigonal (C_3 sau C_{3v} după caz) și a cuplajului spin-orbită ca o perturbație.

1. Configurația $3d^3$ în câmp octaedric

Starea fundamentală 4F și primele nivele excitate ale ionului Cr^{3+} sunt prezentate în figura II.14.

Starea excitată de interes în luminescență este 2G . Deși nivelul 4P este situat mai jos în scara energiilor decât 2G , el nu este interesant deoarece urcă foarte repede în câmp cristalin ajungând deasupra lui.(vezi figura II.15)

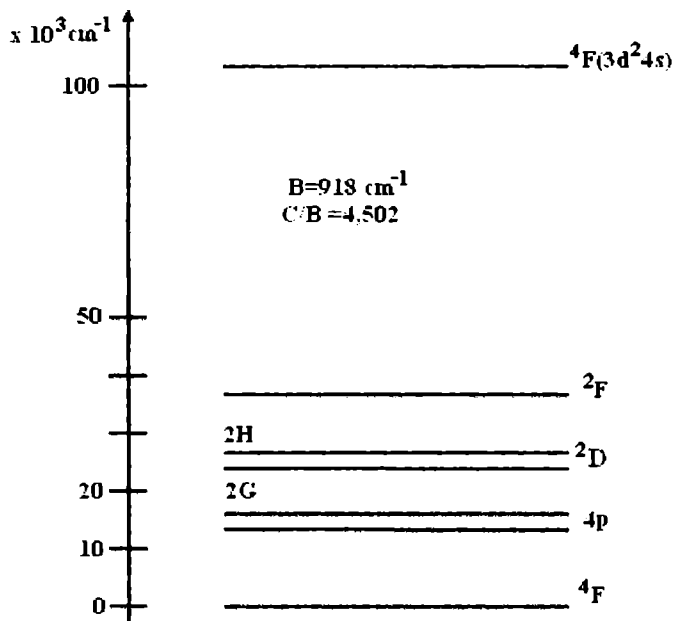


Figura II.14

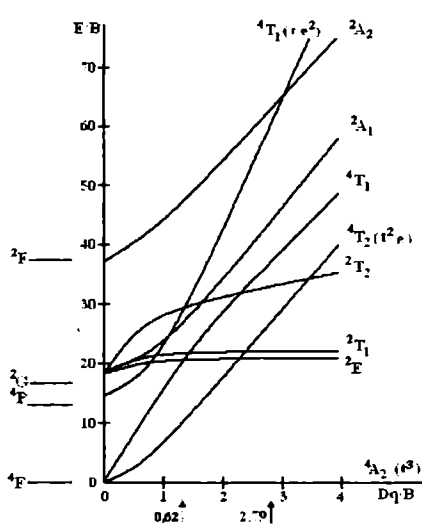


Figura II.15

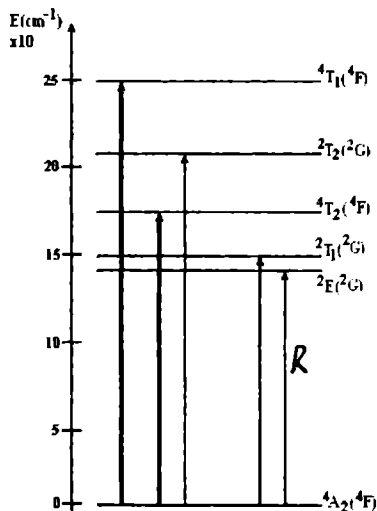


Figura II.16

Aplicarea câmpului cristalin octaedric, despică aceste nivele și potrivit relațiilor II.6 avem:

$${}^4F \rightarrow {}^4\Gamma_2 + {}^4\Gamma_4 + {}^4\Gamma_5$$

$${}^1P \rightarrow {}^4\Gamma_4$$

$${}^2G \rightarrow {}^4\Gamma_1 + {}^2\Gamma_3 + {}^2\Gamma_4 + {}^2\Gamma_5$$

Figura II.15 indică modul de despicare a nivelelor ionului Cr^{3+} în câmpul cristalin octaedric de intensitate crescătoare (diagrama energetică). Săgeata la abscisa 2,79 indică valoarea raportului Dq / B în rubin.

Tranzițiile între nivelul fundamental ${}^4\Gamma_2$ (sau 4A_2) și celelalte nivele provenind din 4F sunt responsabile de benzile de absorbție foarte largi și intense care se observă în spectrul de absorbție:

$${}^4A_2[{}^4F] \rightarrow {}^4T_2[{}^4F] - \text{banda verde U la } \sim 18.000 \text{ cm}^{-1}$$

$${}^4A_2[{}^4F] \rightarrow {}^4T_1[{}^4F] - \text{banda violetă Y la } \sim 25.000 \text{ cm}^{-1}$$

Tranzițiile între nivelul fundamental și nivelele dublet provenind din 2G sunt responsabile de benzile foarte înguste („linii”).

Aceste tranziții sunt prezente în figura II.16. Din tabela II.2 se poate vedea că diferența de energie $E({}^4T_2) - E({}^4A_2)$ este egală cu $10 Dq$. În acest caz este foarte ușor de determinat valoarea parametrului Dq ca fiind $\sim 1.810 \text{ cm}^{-1}$. Fiind dată valoarea lui B pentru ionul liber de 918 cm^{-1} , raportul Dq / B ar fi 1,97.

Potrivirea cu spectrul experimental necesită modificări ale parametrilor B și C . Cea mai bună potrivire a benzilor este dată de $B = 650 \text{ cm}^{-1}$, $C/B = 4,80$ iar $Dq/B = 2,79$. [10]

Această reducere a parametrilor B și C în câmp cristalin se numește reducere orbitală și se datorează reducerii funcțiilor de unde R_{3d} , respectiv a parametrilor Slater F_2 și F_4 cu $\sim 10-15\%$ în cristal față de ionul liber. Aceasta arată influența electronilor liganzilor care reduc energia coulomb de interacție dintre electroni și faptul că tratarea lor ca niște puncte cu sarcină electrică este doar o aproximație.

Reducerea orbitală se observă în toate diagramele energetice în care energiile nivelelor la $Dq=0$ stau toate sub valorile nivelelor energetice ale ionului liber cu aproximativ $2000 - 3000 \text{ cm}^{-1}$.

În aceeași măsură este redusă și constanta spin-orbită deoarece electronii

liganzilor ecranează nucleul. Mărima reducerii orbitale dă informații asupra legăturilor covalente între ion și liganzi.

2. Efectele câmpului trigonal și al cuplajului spin-orbită asupra spectrului.

Nivelul fundamental nu este descompus de câmpul trigonal dar fiecare din cele două nivele excitate 4T_1 și 4T_2 este descompus în două potrivit tabelii II.7.

$$T_1(\text{cubic}) \rightarrow A_2^T + E^T$$

$$T_2(\text{cubic}) \rightarrow A_1^T + E^T$$

Distanța dintre cele două subnivele excitate este de 800 cm^{-1} pentru T_1 și de 450 cm^{-1} pentru T_2 .

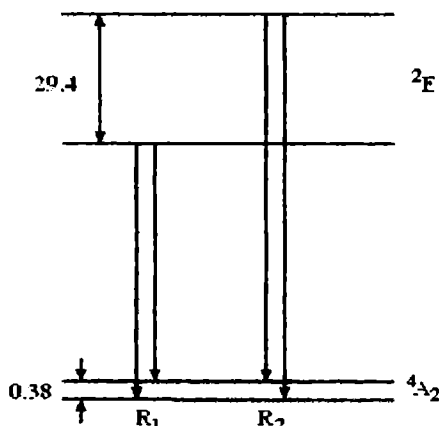


Figura II.17

Liniile R sunt interesante întrucât ele se observă în emisie (fig. II.17).

Pozițiile acestor linii la temperatura camerei sunt următoarele:

$$R_1: 14.405 \text{ cm}^{-1} (6942,3 \text{ \AA})$$

$$R_2: 14.435 \text{ cm}^{-1} (6927,4 \text{ \AA})$$

Separarea de $29,14 \text{ cm}^{-1}$ corespunde pozițiilor extrapolate la zero absolut.

Se observă din fig. II.17 că starea excitată emițătoare este un dublet.

Se notează cu R_1 linia emisă provenind de la nivelul cel mai de jos și R_2 cealaltă. În practică, R_1 dă efectul laser, R_2 fiind mult mai slabă și mai dificil de observat.

Despicarea stării fundamentale a fost observată prin măsurători de

rezonanță magnetică la temperaturi foarte joase (He lichid).

Liniile R sunt date de tranziția:

$${}^2E({}^2G) \leftrightarrow {}^4A_2(F)$$

Câmpul trigonal nu produce despicarea nivelului 2E (vezi tabela II.7).

$$E(\text{cubic}) \leftrightarrow E^T.$$

O astfel de despicare este produsă numai de efectele combinate ale câmpului trigonal și ale cuplajului spin orbită care au același ordin de mărime (câteva sute de cm^{-1}).

Pentru a vedea cum se produce această despicare, ne vom referi pe scurt la grupurile duble. Aceste grupuri intervin atunci când numărul cuantic J este număr cuantic bun.

Matricile care constituie reprezentările „grupurilor duble” sunt rezultatul operațiilor asupra funcțiilor de undă spinoriale și nu scalare.

Astfel, trebuie făcută distincția între rotirea cu unghiul zero (operația identitate, E) și rotirea cu unghiul 2π notată R.

Matricea R schimbă semnul funcțiilor de undă spinoriale.

Reprezentările D_J ale grupului rotațiilor

Rotirii cu unghi α în jurul unei axe oarecare ce trece printr-un punct fix O, atașăm ca și mai înainte caracterul:

$$\chi_J(\alpha) = \frac{\sin(2J+1)\frac{\alpha}{2}}{\sin\frac{\alpha}{2}} \quad \text{II.53}$$

Dacă J este întreg se poate arăta că:

$$\chi_J(\alpha + 2\pi) = \chi_J(\alpha) \quad \text{II.54}$$

În acest caz, reducerea reprezentării D_J se efectuează ca și pentru D_L .

Dacă J este semiîntreg, atunci:

$$\chi_J(\alpha + 2\pi) = -\chi_J(\alpha) \quad \text{II.55}$$

în particular:

$$\chi_J(0) = 2J + 1,$$

$$\chi_J(2\pi) = -(2J + 1)$$

II.56

Rotirea cu unghiul 0 e reprezentată de matricea unitate I cu $2J+1$ linii și coloane iar rotirea cu 2π de matricea -I.

Mai general, trebuie să distingem între rotirile α și $\alpha+2\pi$, care nu pot aparține aceleiași clase ale grupului dublu deoarece caracterele lor sunt diferite.

Există însă o excepție, pentru $\alpha = \pi$. Avem:

$$\chi_J(\pi) = \chi_J(3\pi) = 0$$

II.57

Astfel unui grup G îi va corespunde „grupul dublu” G' care conține de două ori mai multe elemente decât G, dar nu de două ori mai multe clase.

Fiecărei clase din G alcătuită din rotații cu $\alpha \neq \pi$ îi va corespunde în G' două clase:

- una formată din rotații ca și în G;
- cealaltă clasă formată din produsele acestor rotații cu rotația R.

Pentru grupul dublu octaedric O' avem încă trei reprezentări: $\Gamma_6(E_{1/2})$, $\Gamma_7(E_{5/2})$, $\Gamma_8(G)$ de dimensiuni respectiv 2, 2 și 4. notația din paranteze este notația Mulliken. Γ_6 este notată cu $E_{1/2}$ pentru că ea apare pentru $J=1/2$; la fel pentru $E_{5/2}$ care apare de la $J=5/2$.

Grupul dublu trigonal D_3' cuprinde 12 elemente repartizate în 6 clase. Reprezentările noi sunt notate astfel:

$$\Gamma_4^T(E_{3/2}^T), \Gamma_5^T(E_{3/2}^T), \Gamma_6^T(E_{1/2}^T) \text{ de dimensiuni } 1, 1, 2 \text{ respectiv.}$$

Se găsește astfel următoarea corelare:

Cubic	Trigonal	Cubic	Trigonal
Γ_6	$\rightarrow \Gamma_6^T$	$E_{1/2}$	$\rightarrow E_{1/2}^T$
Γ_7	$\rightarrow \Gamma_7^T$ sau	$E_{5/2}$	$\rightarrow E_{1/2}^T$ II.58
Γ_8	$\rightarrow \Gamma_4^T + \Gamma_5^T + \Gamma_6^T$	G	$\rightarrow E_{3/2}^T + E_{1/2}^T + E_{3/2}^T$

Grupul C'_{3v} izomorf cu D_3' conține reprezentările suplimentare:

$$\Gamma_4^T, \Gamma_5^T, \Gamma_6^T (E_{1/2}).$$

Γ_4^T și Γ_5^T fiind complex conjugate trebuie să le sumăm. Se obține o reprezentare ireductibilă bidimensională notată $E_{3/2}$. [6]

$$\text{Avem: } D_{1/2} \equiv \Gamma_6 (\text{cubic}) \equiv \Gamma_6^T (E_{1/2}) (\text{trigonal}) \quad \text{II.59}$$

Pentru a ști cum nivelul E de câmp cubic (E^T de câmp trigonal) se descompune atunci când introducem simultan câmpul trigonal și câmpul spin-orbită facem produsul direct.

$$E^T \times D_{1/2} \rightarrow E_{1/2} + E_{3/2} \quad \text{II.60}$$

Apare astfel despicarea nivelului 2E din figura II.18.

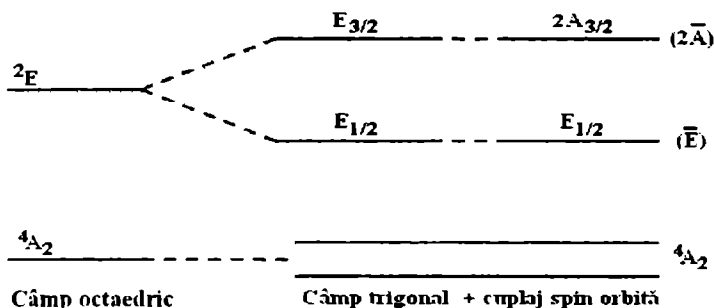


Figura II.18

$2A_{3/2}$ este o altă notație pentru $E_{3/2}$ (Mc Clure). De obicei însă se folosește notația Tanabe-Sugano care suprimă indicii $1/2$ și $3/2$ și îi înlocuiește prin bare:

\bar{E} pentru $E_{1/2}$ și $2\bar{A}$ pentru $2A_{3/2}$.

b. Cr^{3+} în MgO

MgO este un cristal cubic de structura $NaCl$ ($a = 4,21 \text{ \AA}$).

Cromul intră în cristal sub forma Cr^{3+} , substituie ionul Mg^{2+} și ocupă locuri cu simetrie preponderent Oh la concentrații nu prea ridicate. Rezultă emisia unei linii R unice la 6.981 \AA (14.324 cm^{-1}). Aceasta este rezultatul unei tranziții dipolar magnetice.

În același timp însă, în MgO mai există două linii la 6992 \AA și 7038 \AA relativ intense care sunt prezente la concentrații foarte joase de crom. Acestea se

datorează ionilor de crom care au în vecinătatea lor o vacanță de Mg^{2+} apărută ca urmare a nevoii de compensare a sarcinii electrice locale care apare atunci când un ion cu dublă sarcină (Mg^{2+}) este înlocuit de unul cu sarcină triplă (Cr^{3+}).

Pentru un astfel de ion Cr^{3+} , simetria locală nu mai este cubică ci tetragonală, C_{4v} și astfel vom avea o diagramă energetică ce amintește de dubletul R în rubin (fig. II.19); aici descompunerea nivelului 2E are loc în ordinul

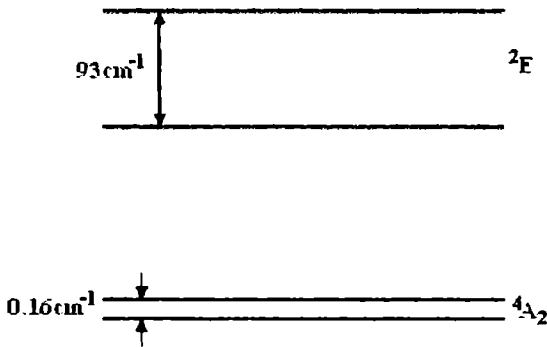


Figura II.19

unu deoarece în câmp tetragonal (vezi tabela 7) avem:

$${}^2E(\text{cubic}) \rightarrow {}^2A_1 + {}^2B_1$$

Centrul de simetrie nemaexistând, aceste linii au caracter mixt dipolar electric + dipolar magnetic. [11]

5. Spectre de interacție de schimb spin-spin

5.1 Introducere

Spectrele optice atribuite, în mod obișnuit, complexilor cu ioni izolați în cristale ionice, nu aparțin în întregime unor astfel de sisteme. Un studiu mai atent al variației intensității benzilor de absorbție cu concentrația c a ionului activ în rețeaua gazdă, pune în evidență comportări diferite de la unele benzi la altele. Astfel, dacă concentrația c este redusă treptat, în timp ce grosimea probei x este crescută, astfel încât produsul cx să rămână constant, unele benzi dispar când concentrația scade sub o anumită valoare.

Astfel de benzi, care apar numai la concentrații relativ mari sunt interpretate ca aparținând unor grupuri de ioni paramagnetici, cuplați prin interacții magnetice

Aceste interacții au loc atunci când ionii se află ca vecini apropiați în rețea (schimb direct) sau prin intermediul anionilor liganzi (superschimb).

Concentrațiile la care se produce trecerea de la sistemul de complex cu un singur ion activ la cel de „pereche” sunt foarte diferite de la un ion la altul (de cca 0,01% în cazul ionului Mn^{2+} la aproximativ 5% la cobalt, în cazul grupei fierului).

Problemele legate de aceste concentrații critice vor fi analizate mai pe larg în capitolele următoare.

La concentrații mai mari pot apărea grupuri (clusteri) de 3, 4, 5 etc. ioni (tripleți, quadrupeți, cvinteti, etc.)

Manifestarea în spectrul de absorbție sau emisie a grupurilor de ioni paramagnetici a fost evidențiată pentru prima dată în spectrul rubinului la o concentrație de $\sim 0,5\%$ Cr^{3+} când, alături de linia principală de emisie de la 6942,3 Å (tranziția ${}^2E - {}^4A_2$) la câteva sute de cm^{-1} apăreau linii satelit a căror intensitate creștea cu creșterea concentrației ionilor de Cr^{3+} în Al_2O_3 ; la 1% concentrația molară, acestea erau tot atât de intense ca și linia principală. Aceste linii au fost puse pe seama perechilor de ioni de Cr^{3+} aflați ca vecini apropiați în rețeaua Al_2O_3 . În acest caz, interacțiile de schimb s-au dovedit a fi apreciable până la al patrulea vecin.

5.2. Interacția magnetică de schimb. Considerații generale

Interacția de schimb între doi ioni, neglijând interacția spin-orbită e dată de expresia:

$$H_{schimb} = -\sum_{ij} J_{ij} S_i^a S_j^b \quad \text{II.61}$$

În expresia (II.61) S_i^a (S_j^b) este operatorul de spin al electronului de pe orbitalul i (j) al atomului a (b), iar J_{ij} este integrala de schimb:

$$J_{ij} = \iint \Phi_i^*(r_i) \Phi_j^*(r_j) \frac{e^2}{r_{ij}} \Phi_i(r_i) \Phi_j(r_j) d\tau_i d\tau_j \quad \text{II.62}$$

Interacția (II.61) mai poate fi scrisă (neglijând unii termeni) astfel:

$$H_{\text{schimb}} = -JS_a S_b \quad \text{II.63}$$

$$\text{unde } J = \frac{1}{4S_a S_b} \sum_{ij} J_{ij} \quad \text{[12]}$$

unde S_a și S_b sunt operatorii de spin total al celor doi ioni, respectiv. În cazul stării fundamentale a perechii cei doi ioni sunt în stare fundamentală, în cazul stării excitate doar unul dintre cei doi ioni este excitat, celălalt rămânând în stare fundamentală.

Energiile perechii vor fi date de ecuația de valori proprii:

$$H_{\text{schimb}} \Psi = E \Psi$$

și anume:

$$E = -\frac{J}{2} [S(S+1) - S_a(S_a+1) - S_b(S_b+1)] \quad \text{II.64}$$

unde S este spinul total al celor doi ioni. Cuplajul vectorial al spinilor conduce la valori ale spinului total conform relației:

$$|S_a - S_b| \leq S \leq S_a + S_b \quad \text{II.65}$$

Interacția feromagnetică exprimată prin relația (II.61) a format baza pentru teoria Heisenberg a feromagnetismului.

Starea cea mai joasă a unei asemenea interacții este cea în care spinii partenerilor sunt paraleli, starea feromagnetică.

În cazul unui cuplaj feromagnetic, starea cu multiplicitate de spin maximă este fundamentală, celelalte nivele energetice descrise de relația (II.64) situându-se la energii conform regulii intervalului (Landé)[5]

În dielectrics însă, interacția este aproape întotdeauna antiferomagnetică. Néel a exprimat primul posibilitatea ca semnul negativ al interacției să conducă la o stare în care diferitele subrețele ale spinilor într-un cristal se pot alinia antiparalel conducând la starea antiferomagnetică.

Această aliniere se produce sub o anumită temperatură, numită temperatura Néel. În cazul cristalelor cu ioni din grupa fierului ca de exemplu CoCl_2 , NiBr_2 , FeCl_2 , MnCl_2 , etc. structura arată straturi de ioni metalici separate

între ele de două straturi de anioni. În toate aceste cristale, în acord cu datele furnizate de difracția de neutroni, sub temperatura Néel, spinii dintr-un strat de cationi se vor așeza paralel. În stratul următor cationic spinii se vor așeza tot paralel dar în sens opus celor din stratul precedent.

În interiorul acestui tip de rețea, un cuplaj puternic feromagnetic operează în interiorul stratului cationic și un slab cuplaj antiferomagnetic între straturile cationice succesive.

În tabela II.8 sunt date valorile temperaturilor Néel (T_N) pentru câteva cristale cu ioni din grupa fierului.

Tabela II.8

Cristal	NiCl ₂	CoCl ₂	FeCl ₂	MnCl ₂
T_N	50 K	25 K	23,5 K	~2 K

Asupra felului cuplajului pus în evidență de spectrele optice se poate decide din analiza variației spectrului cu modificarea temperaturii în domeniul 4K - 100K în care cuplajul spin-orbită nu este distrus de agitația termică.

Dacă crescând temperatura, spectrul în regiunea respectivă nu prezintă benzi noi de absorbție datorită populării nivelelor superioare, înseamnă că distanța dintre nivelul fundamental și următorul este mare ($\Delta E > KT$) ceea ce înseamnă că cuplajul este feromagnetic (vezi regula Landé).

Dacă, dimpotrivă, cu creșterea temperaturii, în regiunea respectivă apar noi benzi de absorbție, cuplajul este antiferomagnetic, distanța permițând popularea treptată a acestora cu creșterea temperaturii.

Vom exemplifica această comportare în paragraful următor.

5.3 Stările electronice și tranzițiile permise prin interacția de schimb

Vom discuta tranzițiile în cazul unor ioni din grupa fierului [12].

Spectrul de absorbție al ionului Mn²⁺ (configurație d⁵) în câmp cristalin de simetrie octaedrică se caracterizează prin benzi slabe deoarece tranzițiile sunt dublu interzise, o dată de regula Laporte și a doua oară de regula spinului deoarece toate nivelele excitate au multiplicitatea de spin diferită de cea a

nivelului de fundamental care este ${}^6A_{1g}$.

Banda situată în spectru în jur de 4000 Å este atribuită tranziției ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4A_{1g}$ (4G) iar cea de energie mai mare situată în jur de 3300 Å este atribuită tranziției ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g$ (4D). În ambele cazuri stările excitate au aceeași configurație orbitală ca și starea fundamentală și anume $t_2^3 e^2$.

Comparându-se spectrele la temperatura camerei pentru cristale diluate $KZnF_3: Mn^{2+}$, de concentrații diferite, s-a observat că legea Beer a absorbției nu este respectată pentru cele două benzi.

S-a asociat această comportare cu interacția de schimb dintre ionii de mangan, unitatea minimă de interacție fiind Mn-F-Mn.

La mare rezoluție, banda de la 4000 Å asociată tranziției de pereche Mn (${}^6A_{1g}$) Mn (${}^6A_{1g}$) \rightarrow Mn (${}^6A_{1g}$) Mn (${}^4A_{1g}$) prezintă o structură de patru componente („linii”). La temperaturi foarte joase (4,2K) doar liniile de cea mai joasă energie sunt observate și, dacă proba este încălzită, primele trei devin mai intense în conformitate cu schema de nivele prezentată în figura II.20.

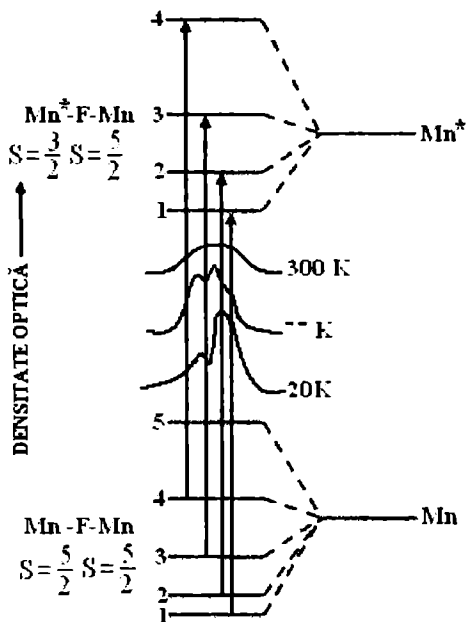


Figura II.20

Pentru perechea de ioni în starea fundamentală, spinii celor doi se vor cupla. Deci, $S_a = S_b = 5/2$; conform relației (II.65), spinul total S va avea valorile: 5, 4, 3, 2, 1, 0.

Pentru starea excitată a perechii, $Mn(^6A_{1g})Mn^4(A_{1g})$ avem $S_a(S_b) = 5/2$ și $S_b(S_a) = 3/2$. Astfel $S = 4, 3, 2, 1$.

Tranzițiile observate având tăriile de oscilator cu un ordin mai mare decât cele pentru ionul izolat au fost atribuite tranzițiilor de pereche ce respectă regula de selecție $\Delta S=0$. Din acest motiv, nivelul cu $S=0$ al stării fundamentale nu este schițat în figura II.20. El este situat, conform regulii Landé sub nivelul $S=1$, foarte aproape de acesta, ambele nivele fiind populate la temperaturi joase.

Comportarea intensității benzilor cu temperatura este diferită de cea a benzilor de câmp cristalin pentru ionul izolat. În cazul ionului izolat, intensitatea benzilor crește cu creșterea temperaturii ele fiind „ușor permise” numai prin cuplajul cu vibrațiile impare ale rețelei, vibrații excitate termic, acest cuplaj relaxând interdicția Laporte (cuplaj vibronic). [2]

Din figura II.20 se observă o comportare oarecum inversă decât cea descrisă mai sus. Cu creșterea temperaturii, de la 77 K la temperatura camerei (300 K) intensitatea benzilor scade drastic deoarece perechea este distrusă de agitația termică.

Cuplajul spin-spin se observă și pentru ionii diferiți și, în acest caz, tăria oscilatorului pentru tranziții a fost găsită mai mare pentru perechile de ioni identici.

În cazul interacției Mn-F-Ni în rețeaua $KMn_xNi_{1-x}F_3$ ($0 \leq x \leq 1$) tăria oscilatorului pentru tranziția la $^4A_{1g}$ este de $5,6 \cdot 10^{-5}$, enorm mărită față de valoarea pentru ionul izolat ($\sim 10^{-8}$) și mai mare decât cea pentru aceeași tranziție pentru Mn-F-Mn (10^{-7}).

În spectru, regiunea 4000 Å se observă trei linii asociate cu unitatea Mn-F-Ni. Dacă același mecanism este presupus ca și pentru ionii identici, energiile nivelelor sunt date de aceeași relație (II.64).

Pentru starea fundamentală $S_a(\text{Mn}) = 5/2$, $S_b(\text{Ni}) = 1$.

Pentru starea excitată există două posibilități depinzând de excitarea electronică (pe a sau pe b)

a. În cazul în care ionul Mn^{2+} este excitat

$$S_a = \frac{3}{2}, S_b = 1; S = \frac{5}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}.$$

b. În cazul în care ionul Ni^{2+} este excitat:

$$S_a = \frac{5}{2}, S_b = 0; S = \frac{5}{2}.$$

În figura II.21 sunt prezentate tranzițiile în cele două cazuri. Se observă că în cazul (a) regula spinului este respectată, în cazul (b) această regulă nu este respectată ceea ce înseamnă că interacția spin-orbită este importantă, relaxând interdicția de spin.

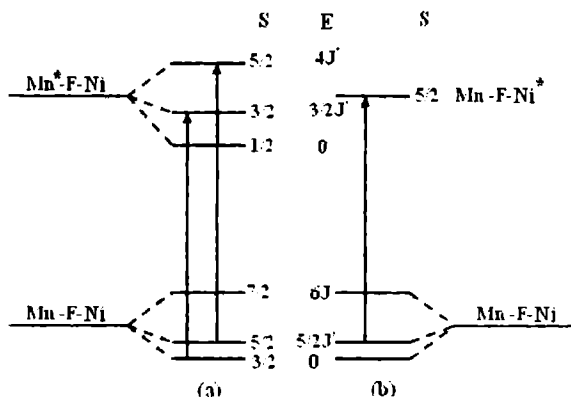


Figura II.21

În cele două cazuri prezentate până acum, cuplajul spinilor este antiferomagnetic, evidențiat fiind acest tip de cuplaj de comportarea spectrelor cu temperatura.

Interacția de schimb spin-spin se poate pune în evidență și în cazul ionilor de Co^{2+} (configurație d^7) în câmp cristalin octaedric.

Spectrele de absorbție ale cristalelor diluate $\text{CdCl}_2:\text{Co}^{2+}$, cu concentrații variind între 5% și 30% prezintă câteva benzi sensibile la concentrație dintre care cea de la $\sim 5000 \text{ \AA}$ corespunzătoare tranziției $T_{1g}(^4F) \rightarrow T_{1g}(^2H)$ prezintă o

puternică dependență a intensității de concentrație.

Comportarea acestei benzi cu temperatura (atenuarea înălțimii benzii fără lărgirea ei cu creșterea temperaturii) arată o decuplare termică a partenerilor de cuplaj (ionii de Co^{2+} aflați ca vecini apropiați în rețea). În figura II.22 este prezentată dependența de temperatură a benzii pentru CoCl_2 .

Întrucât în regiunea spectrală respectivă nu se produc modificări care ar denota existența unei stări deasupra stării fundamentale, accesibilă termic, cuplajul este feromagnetic. Într-adevăr, dată fiind structura de straturi a acestor cristale, interacțiunile feromagnetice dintr-un strat cationic sunt mult mai puternice decât interacțiunile de superschimb prin doi anioni.

În cazul concentrațiilor mari, grupurile care absorb lumina (clusteri) pot conține 3, 4, 5, etc. ioni. Pentru a găsi tipul de „cluster” (triplet, cvadruplet, cvintet, etc.) responsabil de absorbție în regiunea spectrală corespunzătoare avem nevoie de o statistică adecvată cu privire la răspândirea întâmplătoare a ionilor paramagnetici în rețeaua gazdă, diamagnetică*.

Rezultatele experimentale pe probe în care concentrația ionului Co^{2+} variază într-un anumit domeniu (5-30% molar), se compară cu datele teoretice și se remarcă cea mai bună apropiere, decizând astfel numărul de ioni antrenați în cuplaj. [14]

O remarcă deosebită în cazul cuplajului feromagnetic este aceea că deoarece regula spinului nu este respectată, mecanismul tranziției depinde nu numai de apropierea ionilor ci și de interacția spin orbită care relaxează această regulă de selecție ($\Delta S=0$).

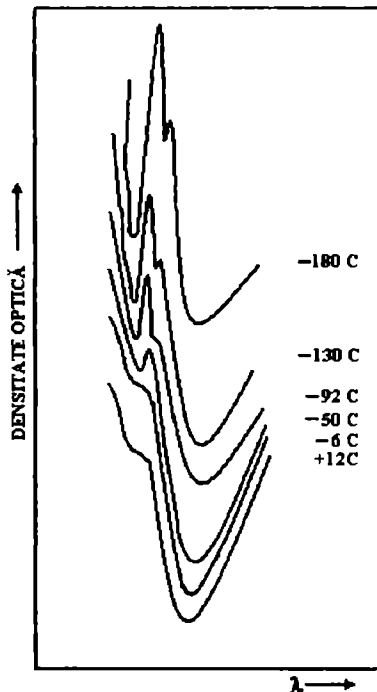


Figura II.22

* O astfel de statistică este prezentată în referința [14]

III. SPECTRE DE LUMINESCENȚĂ

1. Considerații generale

În sensul cel mai larg, termenul de „luminescență” desemnează un proces de generare a radiației (emisie) în timpul și după excitarea materialului. Dacă excitarea se face cu fotoni de joasă energie (vizibil, ultraviolet) avem de a face cu fotoluminescența.

Cu privire la durata emisiei după încetarea excitării, termenul de fluorescență este folosit pentru a denumi o imperceptibil de scurtă emisie (10^{-8} - 10^{-9} sec) iar termenul fosforescență este utilizat în a denumi o mai lungă emisie de radiație (până la ore).

Prin urmare, luminescența include fluorescența și fosforescența.

În practică, emisia luminescentă și radiația termică sunt ușor de deosebit întrucât există mari diferențe între caracteristicile lor spectrale și de temperatură.

Radiația termică din solide are forma unei benzi largi, eficiența incandescenței crescând rapid cu temperatura până la punctul de topire al solidului.

Emisia luminescentă este sub forma unor benzi ceva mai înguste și de obicei există o temperatură critică peste care eficiența descrește brusc la valori foarte scăzute (practic zero).

Cele mai multe materiale luminescente (fosfori) operează la temperaturi sub 500 K, domeniu în care radiația termică e neglijabilă în regiunea spectrală a emisiei luminescente. De aceea radiația emisă prin luminescență a fost numită adesea „lumină rece”.

Luminescența convențională este produsă de tranzițiile electronice din păturile incomplet ocupate sau din păturile exterioare ale atomilor și moleculelor.

În majoritatea cazurilor de fotoluminescență, energia fotonilor emiși este mai mică decât cea a fotonilor absorbiți (emisie Stokes), fononii rețelei preluând

diferența de energie.

În cazul electronilor din păturile interioare incomplet ocupate ale atomilor, benzile de luminescență sunt foarte înguste (practic linii).

Această proprietate este o condiție esențială pentru un mediu activ laser și din acest motiv sistemele cu ioni ai metalelor de tranziție, ai pământurilor rare și actinidelor care au pături incomplet ocupate au fost mult studiate.

Benzile largi de absorbție ale acestor ioni metalici în cristale sunt foarte potrivite pentru o excitare (pompa) eficientă în timp ce liniile fine pot deveni, în anumite condiții, linii laser. [15]

2. Modelul diagramei de configurație

Pentru descrierea proprietăților optice ale centrilor luminescenți localizați se folosește modelul „diagramei de configurație”.

În sensul cel mai larg „diagrama de configurație” se referă la descrierea energiilor potențiale a două sau mai multe stări electronice ale ionului central între care se produc tranziții optice, în funcție de coordonatele liganzilor. Într-un complex ionic va trebui să ne referim la un set de hipersuprafețe într-un spațiu cu un număr mare de dimensiuni, comparabil cu numărul modurilor normale de vibrație ale sistemului.

Pentru simplificare, potențialele pot fi privite ca armonice și depinzând doar de o coordonată îndreptată în acea direcție a hiperspațiului coordonatelor normale de-a lungul căreia se produce schimbul de potențial în timpul tranziției optice.

Acesta se numește coordonată de interacțiune.

În cazul unui centru localizat care are 6 liganzi există 18 coordonate de configurație.

Dat fiind însă faptul că numai mișcarea radială a vecinilor are un efect important, mișcarea transversală neschimbând distanța până la centru, într-o primă aproximație numărul gradelor de libertate se reduce la 6.

Din cele 6 moduri de mișcare, cel mai important este cel în care toți cei 6

liganzi se mișcă radial în fază (modul de respirație); celelalte moduri în care unii atomi se mișcă înspre ionul central iar alții spre exterior, vor avea mai puțin efect datorită tendinței lor de anihilare.

Pentru deplasări mici ale liganzilor, centrul se comportă ca un oscilator armonic, deci curbele de energie potențială vor fi niște parabole.

Stările electronice diferite ale centrului implică o schimbare a distribuției de sarcină ceea ce schimbă interacțiunea cu vecinii (liganzii). Rezultă că minimele diferitelor suprafețe de energie se situează la valori diferite ale coordonatelor de configurație.

Figura III.1 prezintă curbele de energie potențială ale stării fundamentale și ale unei stări excitate în funcție de o singură coordonată de configurație.

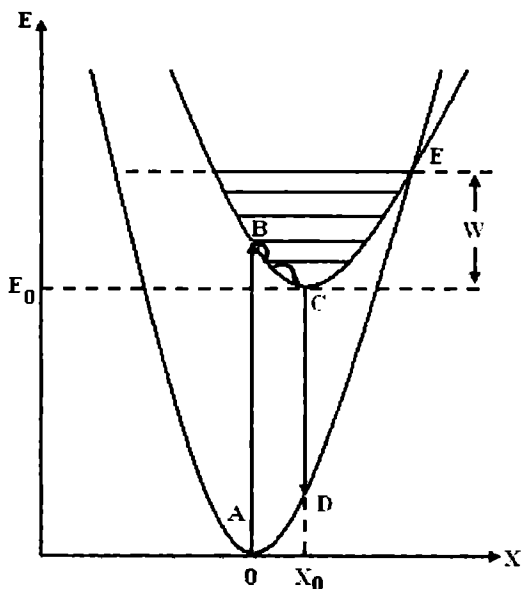


Figura III.1

În diagrama de configurație, acestea diferă una de alta prin parametrii E_0 și x_0 definind separarea între curbele de potențial în direcțiile verticală și respectiv orizontală.

Un caz interesant este acela în care curbele de potențial se intersectează sau se apropie foarte mult, dând naștere la o serie de situații de interes practic.

Cauzele cuplajului între cele două stări care conduce la intersectarea curbelor de potențial pot fi printre altele cuplajul spin-orbită sau amestecul vibronic. Teoretic se poate arăta că pentru a se intersecta, curbele de potențial trebuie să aparțină unor stări electronice cu reprezentări diferite.

3. Dinamica procesului de luminescență; tranziții radiative și neradiative

Presupunând cristalul la temperatură joasă astfel încât centrul să se afle în apropierea punctului A din figura III.1, punct care reprezintă poziția de echilibru a stării fundamentale, prin absorbția de lumină centrul este ridicat în starea B. Tranziția este verticală pentru că se consideră în principiul Franck-Condon că tranziția electronică are loc într-un timp atât de scurt încât pozițiile nucleilor să nu se schimbe apreciabil. Cu alte cuvinte în timpul tranziției, coordonata de interacțiune nu variază.

Ca exemplu, pentru ZnS impurificat cu Mn^{2+} , timpul tranziției electronice între starea fundamentală și prima stare excitată a fost măsurat ca fiind $\tau = 5 \cdot 10^{-9}$ sec la 4K, iar cel al emisiei fononice de $16,5 \cdot 10^{-4}$ sec la 30K.[16]

Din B (figura III.1) ionii vor atinge punctul C de energie minimă, diferența de energie fiind cedată, prin relaxare vibrațională, rețelei.

Emisia luminescentă are loc la revenirea pe starea fundamentală, în D. Centrul se relaxează apoi din D în A prin cedarea energiei vibraționale rețelei.

Din figura III.1 se observă că energia fotonilor emiși este mai mică decât cea a fotonilor emiși este mai mică decât cea a fotonilor absorbiți. Aceasta este numită deplasarea Stokes. Ca exemplu pentru KCl:TI, la temperatura camerei această deplasare este de 0,95 eV. [16]

Prin urmare, procesele de relaxare sunt procese de schimb de energie între stările vibronice ale sistemului și rețea.

În teoria proceselor de luminescență se lucrează cu ipoteza că probabilitățile de relaxare vibrațională într-o stare electronică dată sunt cu mult mai mari decât probabilitățile electronice de tranziție între stările electronice. De aceea tranziția electronică este prezentată schematic ca pomind de la cel mai de

jos nivel vibrațional al unei stări electronice, practic de la minimumul curbei de potențial.

Sistemul excitat poate reveni pe starea fundamentală cu sau fără emisie de radiație.

Tranziția neradiativă poate să apară între două suprafețe de energie care se încrucișează (ca în figura III.1) sau sunt foarte aproape.

Ea trebuie să aibă loc pe orizontală în diagrama de configurație întrucât energia trebuie să se conserve și astfel să nu apară sau să dispară fotoni. Un astfel de punct este E (fig. III.1) care poate fi atins dacă temperatura e suficient de înaltă și din care se trece pe starea fundamentală fără emisie de fotoni.

Diagramele de configurație permit explicarea deplasărilor Stokes și a scăderii bruște a eficienței luminescente la temperaturi înalte. Ele nu descriu adecvat variația lărgimii benzilor de absorbție și emisie la temperaturi joase.

În cazul trecerii prin punctul de intersecție (sau de maximă apropiere) a curbelor de potențial (tunelare), probabilitatea tranziției electronice variază cu pătratul suprapunerii funcțiilor de undă vibraționale pentru stările vibronice de aproximativ aceeași energie (pentru satisfacerea condiției de rezonanță).

Se definește eficiența cuantică a luminescenței (numărul de fotoni emiși pentru un foton absorbit) ca:

$$\eta = \frac{P_L}{P_L + P_T} = \frac{1}{1 + \frac{P_T}{P_L}} \quad \text{III.1}$$

unde P_L este probabilitatea tranziției luminescente,

P_T este probabilitatea tranziției neradiative.

Dacă se presupune că numărul de tranziții de luminescență și neradiative este proporțional cu numărul centrilor excitați, scăderea intensității luminii emise la timpul t după întreruperea excitației, este dată de relația:

$$I = I_0 e^{-(P_L + P_T)t} = I_0 e^{-t/\tau} \quad \text{III.2}$$

unde $1/\tau = P_L + P_T$, τ fiind timpul de viață intrinsec sau timpul de relaxare pentru dezactivarea spontană.

Eficiența este funcție de temperatură și anume este constantă la temperaturi joase până la o valoare deasupra căreia descrește la zero într-un interval de 50-100°C.

Probabilitatea tranziției neradiative crește rapid cu creșterea temperaturii, dependența fiind dată de relația Mott și Seitz:

$$P_T = se^{-W/KT} \quad \text{III.3}$$

unde s este o constantă de ordinul frecvenței de vibrație în rețea și W este energia de activare din figura III.1.

Întrucât diagramele de configurație permit înțelegerea calitativ a proceselor de absorbție și de emisie în cristale, există metode pentru determinarea lor din date experimentale.

De exemplu pentru $Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$ s-au obținut valorile:
 $E_0 = 3,84 \cdot 10^{-12}$ erg, $x_0 = 3,35 \cdot 10^{-10}$ cm, $W = 1,42 \cdot 10^{-12}$ erg [17]. Energia de activare W poate fi determinată prin măsurători de eficiență a luminescenței, funcție de temperatură:

$$\frac{1-\eta}{\eta} = Ce^{-W/KT} \quad \text{III.4}$$

unde C este o constantă.

În figura III.2 este prezentat un lanț de procese caracteristice sistemelor cu Cr^{3+} începând cu absorbția (1) și sfârșind cu fluorescența (4') sau cu

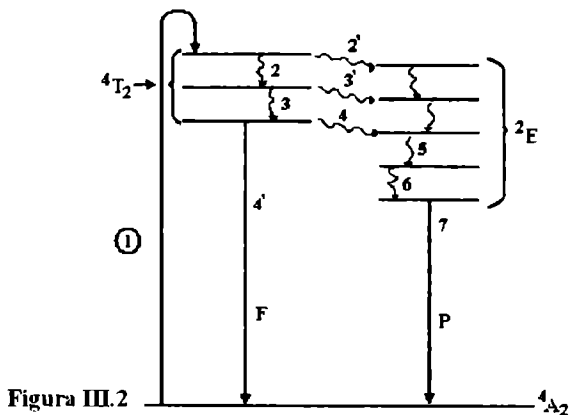


Figura III.2

fosforescența (7). După absorbție, sistemul se relaxează între nivelele lui vibronice (treptele 2, 2', ..., 5, 6).

Treptele (2), (3) care lasă sistemul în aceeași stare electronică (4T_2) sunt mai probabile decât (2'), (3') care implică trecerea prin punctul de intersecție al curbelor de potențial la o stare 2E .

Treptele (4) și (4') sunt de asemenea alternative, ultima conducând la fluorescență.

4. Dependența de concentrație și temperatură a luminescenței

4.1 Efectul stingerii luminescenței prin creșterea concentrației

Stingerea luminescenței cu creșterea concentrației centrilor emițători este efectul unui transfer de energie pentru care s-au propus mai multe mecanisme ca de exemplu interacții multipolare electrice dipol-dipol (d-d), dipol-quadrupol (d-q) și quadrupol-quadrupol (q-q) sau interacții de schimb între ionii paramagnetici aflați ca vecini apropiați în rețea.

Mecanismele de transfer diferă unul de altul prin dependența probabilității de transfer de distanța donor-acceptor. Ceea ce e comun la toate este condiția ca spectrul de emisie al donorului și spectrul de absorbție al acceptorului să se suprapună.

În absența transferului energiei, relaxarea emisiei este exprimată prin relația III.2.

Când acceptorii sunt prezenți, timpul de viață intrinsec τ descrește din cauza procesului competitiv al transferului de energie. Acesta este fenomenul de stingere a luminescenței.

O interacție dintre centrul 1 și 2, H_{int} care permite transferul de la donor la acceptor duce la o probabilitate de transfer:[18]

$$P_{12} \sim \left| \langle 1^* | H_{int} | 2^* \rangle \right|^2 \int g_1(\tilde{\nu}) g_2(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad \text{III.5}$$

În relația III.5, 1^* este starea excitată a donorului, 2 este starea fundamentală a acceptorului iar $g_i(\tilde{\nu})$ este funcția profil de linie a tranziției

asociate cu transferul de energie al centrului i . Suprapunerea spectrală a celor două este o cerință necesară transferului de energie.

Pentru interacțiile electrice multipolare P_{12} este de forma:

$$P_{12}(R) = CR^{-s} \quad \text{III.6}$$

unde R este separarea dintre cei doi ioni, $s = 6,8$ sau 10 pentru interacțiile de tip (d-d), (d-q), (q-q) respectiv.

$$C(d-d) = \frac{3e^4 f_1 f_2}{2\pi^2 m^2 c^3 n^4 \tilde{\nu}^2} \int g_1(\tilde{\nu}) g_2(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$$

$$C(d-q) = \frac{135\alpha e^4 f_1 f_2}{32\pi^4 m^2 c^3 n^4 \tilde{\nu}^4} \int g_1(\tilde{\nu}) g_2(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad \text{III.7}$$

$$C(q-q) = \frac{225\epsilon e^4 f_1 f_2}{64\pi^6 m^2 c^3 n^4 \tilde{\nu}^8} \int g_1(\tilde{\nu}) g_2(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$$

În relațiile III.7, f_i este tăria oscilatorului pentru tranzițiile dipolare sau cvadrupolare, α și ϵ constante de ordinul unității, n indicele de refracție.

Se pot defini o distanță critică R_0 și o concentrație critică c_0 ca fiind:

$$P_{12}(R_0) = \frac{1}{\tau_0} \quad \text{III.8}$$

$$C_0 = \frac{3}{4\pi} R_0^{-3} \equiv \frac{3}{4\pi} (\tau_0 C)^{-3/s} \quad \text{III.9}$$

Relația III.8 ține seama de terminologia Förster în care R_0 este o distanță de transfer critică în sensul că, pentru o pereche izolată donor-acceptor separați prin R_0 transferul de energie se petrece cu aceeași probabilitate ca dezactivarea spontană în donor.

În cazul interacției de schimb între momentele magnetice ale ionilor paramagnetici aflați ca vecini apropiați în rețea, va exista un transfer de energie de la ionul izolat la pereche. În cazul perechii Cr-Cr în Al_2O_3 tranziția de pereche conduce la o emisie în regiunea 700 nm.

4.2 Dependența de temperatură a luminescenței

În figura III.3 este prezentată diagrama de configurație pentru un complex cu Cr^{3+} . Sunt reprezentate în starea fundamentală 4A_2 și două stări excitate 4T_2 și 2E și sunt indicate procesele de absorbție și emisie. Emisia este compusă din două componente: componenta 2E și componenta 4T_2 .

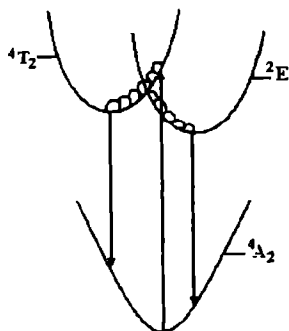


Figura III.3

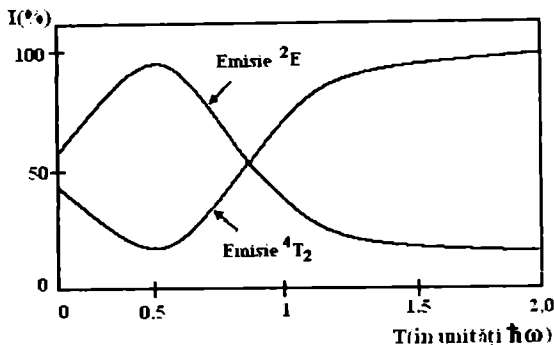


Figura III.4

În figura III.4 este prezentată dependența de temperatură a componentelor 2E și 4T_2 ale emisieii. [16]

Se observă că la temperaturi joase, emisia 2E crește cu temperatura datorită creșterii probabilității de tunelare neradiativă ${}^4T_2 \rightsquigarrow {}^2E$.

Stingerea emisieii 2E la temperaturi de peste $T = 1\hbar\omega$ (~ 400 K) se datorează repopulării stărilor 4T_2 care au o probabilitate de emisie de aproximativ 100 de ori mai mare decât cea a stărilor 2E (o tranziție „permisă” față de una „interzisă” de spin).

Intensitatea emisieii 2E este puțin sensibilă la care nivel se face excitarea inițială, ea depinzând doar de nivelul atins prin excitare termică. Aceasta datorită faptului că, excitând sistemul la nivelul 4T_2 peste cel mai de jos nivel vibrațional, la temperaturi joase, sistemul „preferă” să ajungă la cel mai de jos nivel 4T_2 decât să tracă prin punctul de intersecție la 2E .

Atunci când se efectuează pompajul la 4T_2 (sau alte nivele superioare), la temperatura camerei și sub această temperatură, emisia din 4T_2 nu poate fi observată din cauza relaxării foarte rapide ${}^4T_2 \rightsquigarrow {}^2E$. Aceste tranziții rapide în

comparație cu procesele competitive asigură echilibrul termic între cel două stări, astfel că radiația provenită din 4T_2 nu poate fi observată decât la temperaturi destul de mari pentru a popula suficient această stare în echilibru cu starea metastabilă 2E .

Emisia de la $\tilde{\nu} = 16000 \text{ cm}^{-1}$ la temperaturi de peste 400 K, în rubin, a fost atribuită tranziției ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$, deplasarea față de energia maximului de absorbție pentru tranziția corespunzătoare ($\sim 18000 \text{ cm}^{-1}$) fiind explicată în baza diagramei de configurație și a principiului Franck-Condon.

Efectul e mult mai clar observat pentru ionii de Cr^{3+} în rețeaua beryl ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) în care aceștia intră substituțional în locul ionilor Al^{3+} formând cristalul de smarald. În acest cristal nivelele 4T_2 și 2E sunt mai apropiate, permițând astfel popularea nivelului 4T_2 la o temperatură mult mai joasă.

Din măsurători de timpi de viață la diverse temperaturi se poate determina diferența de energie dintre stările 4T_2 și 2E . În cazul rubinului aceasta este de 23000 cm^{-1} în timp ce pentru smarald este de $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$, de aproximativ 6 ori mai mică. Este de așteptat ca descreșterea în timpul de viață al stării 2E să se producă la o temperatură de aproximativ 6 ori mai mică în cazul smaraldului decât în cazul rubinului, fapt confirmat experimental. [19]

Diferența mare între timpii de viață măsurați la temperatura camerei pentru cele două tipuri de cristale, rubin, și smarald de respectivi $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}$ și $6,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}$ este consecință directă a separării relative a stărilor 4T_2 și 2E și a tărilor de oscilator pentru tranzițiile radiative la starea fundamentală, așa cum apar în spectrul de absorbție.

5. Medii active laser cu ioni cu pături incomplet ocupate

Materialele utilizate în producerea efectului laser trebuie să îndeplinească două categorii de condiții: una pentru elementul activ (ionul paramagnetic) și alta pentru rețeaua gazdă.

Condițiile pentru elementul activ sunt următoarele:

- să prezinte linii fine de fluorescență ($\Delta\nu < 100 \text{ GHz}$);

- să prezinte benzi de absorbție intense, largi, cu eficiență cuantică mare; regiunea spectrală de absorbție să coincidă cu maximum distribuției spectrale energetice a sursei de pompaj;
- eficiența cuantică (randamentul) pentru tranziția neradiativă să fie foarte mare (~ 1) pentru a se obține populație mare pe nivelul metastabil;
- eficiența cuantică rezonabil de mare pentru tranzițiile de fluorescență;
- starea terminală a tranziției să fie depopulată cât mai repede posibil;
- pentru a evita încălzirea prin iradiere, elementul activ nu trebuie să prezinte o absorbție selectivă din radiația de pompaj, alta decât cea necesară pentru excitare.

Prima condiție, cea mai importantă, limitează folosirea ionilor activi. Doar ionii la care stările energetice sunt relativ izolate de restul cristalului, adică electronii sunt foarte bine localizați, au nivele de energie înguste și linii de emisie fine.

Această proprietate este posedată exclusiv de activatori cu pături incomplet ocupate: metale de tranziție, pământuri rare și actinide.

Deoarece randamentul cuantic al fluorescenței descrește brusc dacă ionii sunt prea aproape unul de celălalt, elementul activ trebuie introdus într-o rețea gazdă în concentrații mici (0,01-5%).

Rețeaua gazdă joacă un rol indirect în procesul luminescent și poate fi mediu cristalin, sticlă, amorf, substanță organică.

Ionii activi sunt introduși în timpul creșterii, înalta puritate a substanțelor și omogenitatea materialului fiind condiții esențiale pentru mediul laser.

Condițiile pentru rețelele gazdă sunt:

- să nu prezinte absorbție intrinsecă în domeniul spectral de excitare (pompaj) și în domeniul emisie laser;
- să prezinte o mare conductivitate termică astfel ca energia absorbită prin iradiere și cea transmisă rețelei neradiativ (la nivelul metastabil sau de la cel terminal la cel fundamental) să fie rapid disipată;
- să permită incorporarea activatorului fără perturbațe optice (tensionări,

neomogenități, coloizi, precipitate, etc.);

- valențele diferite ale ionilor activi și ionilor înlocuiți substituțional din rețea să permită compensarea prin ioni străini sau prin ioni intrinseci nestoechiometrici (interstițiali).

5.1 Medii active laser cu ioni din grupa fierului

Cu toate că în cazul ionilor din grupa fierului au fost găsite multe linii fine în absorbție, foarte puține linii fine de fluorescență au fost observate. Când fluorescența se observă, ea are loc mai ales din prima stare excitată și, în cazul acesta, eficiența cuantică a fluorescenței este scăzută din cauza absorbției de rezonanță.

Din această cauză, cel mai utilizat în practică este ionul Cr^{3+} , cu cel mai mare randament al fluorescenței. Cea mai potrivită rețea gazdă pentru ionul de Cr^{3+} este Al_2O_3 , cu o conductivitate termică ridicată. Cea mai bună calitate a fascicolului laser se obține pentru o concentrație de 0,035% dar dozarea uzuală este de 0,05% Cr_2O_3 . Laserul cu rubin este primul laser realizat experimental de către T.H.Maiman în 1960.

Structura cristalului ca și structura energetică au fost prezentate pe larg în capitoul II.4.

Fluorescența rubinului constă, după cum am văzut, din liniile R_1 și R_2 dar emisia laser va avea loc doar în linia R_1 , cea mai intensă (fig. III.5), atunci când pompajul este puternic, astfel cel puțin jumătate din atomii de pe nivelul fundamental să fie excitați pe nivelul 2E . Aceasta este condiția de funcționare a laserului cu 3 nivele. [20]

Liniile R_1 și R_2 au o lărgime de $\approx 5 \text{ \AA}$ la temperatura camerei ($\lambda_{R_1} = 6943 \text{ \AA}$ și $\lambda_{R_2} = 6929 \text{ \AA}$). La echilibru termodinamic, la temperatura camerei raportul populațiilor nivelelor $2\bar{A}$ și \bar{E} este:

$$\frac{N(2\bar{A})}{N(\bar{E})} = 0,87$$

Relaxarea între $2\bar{A}$ și \bar{E} este foarte rapidă (nanosecunde) așa fel încât linia R_1

este predominantă.

Timpul de fluorescență este de 3,0 ms la temperatura camerei (300 K), lărgimea spectrală a liniei R_1 este de $5,3 \text{ \AA}$ (11 cm^{-1}), eficiența cuantică a tranziției este de 0,7.[20]. Laserul cu rubin este un laser tipic cu trei nivele energetice.

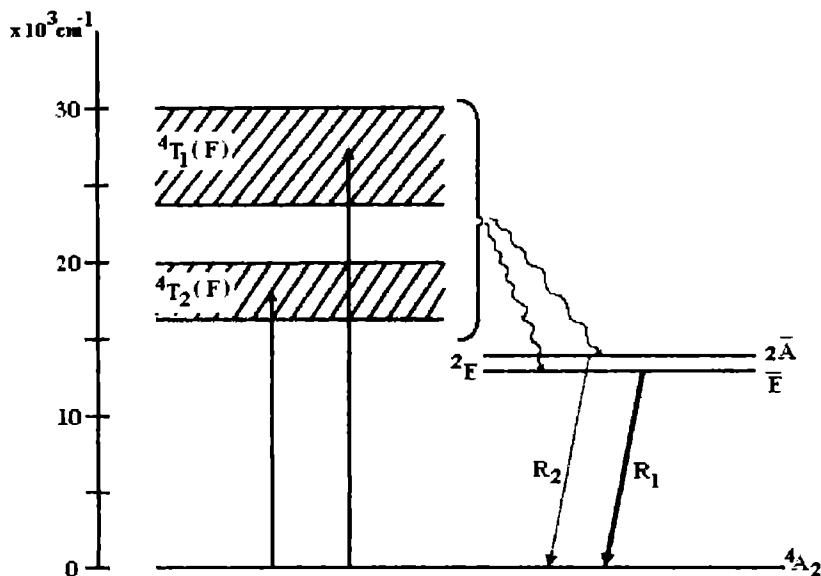


Figura III.5

Pentru alți ioni ca V^{2+} și Mn^{4+} izoelectronici cu ionul Cr^{3+} (d^3), efectul laser nu a fost obținut. De asemenea, cu toate că ionul de Cr^{3+} poate fi încorporat octaedric și în alte rețele ca $Y_3Al_5O_{11}$ sau $LaAlO_3$, efectul laser nu se produce.

Ionul Mn^{2+} este puternic luminescent în vizibil, tranziția luminescentă apărând între primul nivel excitat $4T_{1g}$ ($4G$) și nivelul fundamental $6A_{1g}$ ($6S$) dar randamentul cuantic de luminescență este foarte scăzut din cauza timpului de viață lung al stării superioare ($10^{-2}s$).

În cazul ionului Co^{2+} (d^7) în MgF_2 sau ZnF_2 cu concentrații mai mici decât 5% a fost observată emisia câtorva linii fine suprapuse pe un fond continuu larg.

Starea de bază $4T_1$ este despicată la temperaturi joase (77K sau 20K) în 6 componente, despicarea datorându-se acțiunii combinate a câmpului trigonal și a

cuplajului spin-orbită (figura III.6). lărgimea celor 6 linii electronice de emisie este de $10\text{-}25\text{ cm}^{-1}$.

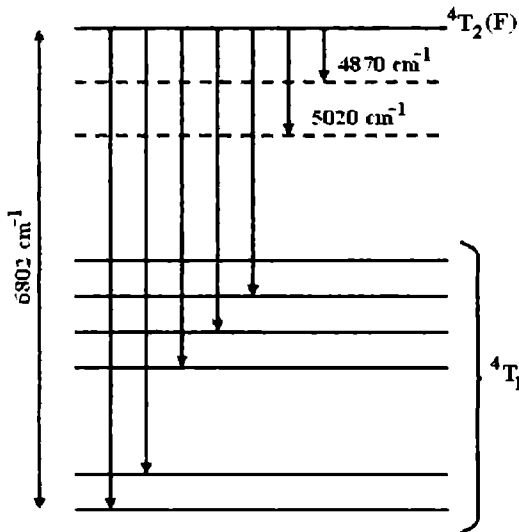


Figura III.6

Fluorescența este produsă prin pompaj în trei benzi ${}^4T_2({}^4F)$, ${}^4A_2({}^4F)$ și ${}^4T_1({}^4P)$. La 77 K tranzițiile laser au ca nivele terminale nivele vibraționale ale rețelei (fononice).

Ionul Ni^{2+} (d^8) în MgF_2 la 20K prezintă o emisie la $1,6\mu$, starea finală fiind ca și în cazul ionului Co^{2+} o stare excitată a sistemului rețea-ion.

Ti³⁺ în rețeaua Al₂O₃ (safir) este unul din materialele active obținute mai târziu (1986), fluorescența obținându-se la 770 nm cu posibilitatea de acordare continuă a lungimii de undă în limitele 693-948nm [20]. Eficiența maximă este la temperatura azotului lichid (77K). Acest laser este de real interes datorită importanței lui în privința acordabilității continue într-o bandă largă.

5.2 Medii active laser cu ioni ai pământurilor rare

Finețea liniilor în spectrele acestor ioni cu pătura 4f incomplet ocupată este o caracteristică binecunoscută. În majoritatea cazurilor nivelul fundamental face parte dintr-un multiplet; fluorescența dă informații asupra ansamblului nivelelor acestui multiplet, tranzițiile ajungând la un nivel oarecare din acesta.

Intensitatea liniilor emise este de cele mai multe ori foarte slabă.

Tranzițiile care ajung pe nivelele multipletului fundamental, altele decât cel mai de jos nivel sunt în special indicate pentru efectul laser.

În cazul lantanidelor, interacția cu liganzii este foarte slabă și de aceea pentru determinarea energiilor nivelelor de câmp cristalin se aplică schema „câmpului slab”. Despicierea nivelelor de ion liber datorată câmpului cristalin e mult mai mică decât cea datorată cuplajului spin-orbită.

În consecință se pornește de la a considera nivelele de structură fină a ionului liber și apoi se studiază efectul câmpului cristalin asupra unui nivel cu numărul cuantic J dat (vezi paragraful II.4).

Ionii bivalenți permit ușor pompajul optic în banda de absorbție $4f^n \rightarrow 4f^{n+1}5d$ cu eficiență foarte mare.

Prezintă însă dezavantajul că nu se încorporează ușor în rețeaua gazdă, această stare de valență nefiind stabilă.

Cei mai importanți ioni bivalenți pentru fluorescență sunt:

$Sm^{2+}(4f^6)$, $Eu^{2+}(4f^7)$, $Dy^{2+}(4f^{10})$, $Yb^{2+}(4f^{14})$.

Pentru studiul ionilor bivalenți, sistemul cel mai simplu este $CaF_2: Ce^{3+}(4f^1)$ dar luminescența acestora este neobservabilă.

Toți ionii pământurilor rare au putut fi introduși în rețeaua CaF_2 ; valența normală este 3 dar s-au putut obține și forme bivalente.[10]

În cazul ionilor trivalenți pompajul optic se produce doar în pătura 4f, eficiența având valori mai mici.

Cel mai reprezentativ este ionul Nd^{3+} (Neodimium) care prezintă luminescență într-un mare număr de materiale gazdă (peste 40), dar principalele materiale utilizate sunt $Y_3Al_5O_{12}$ - Yttrium Aluminium Garnet (YAG) și sticla. În rețeaua $Y_3Al_5O_{12}$ ionul trivalent de Nd se substituie ionului trivalent de Yttrium. Se obține un număr mare de tranziții luminescente centrate pe 0,9 μm , 1,06 μm , 1,35 μm , 1,9 μm .

Acestea rezultă din tranzițiile $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{13/2}$, $^4I_{15/2}$ (figura III.7). Tranzițiile cele mai intense sunt primele două, iar dintre acestea, 60% din energie

este emisă în tranziția ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$.

Schema nivelelor rezultând din descompunerea nivelelor ${}^4I_{9/2}$ și ${}^4I_{11/2}$ într-un câmp octaedric este dată în figura III.8.

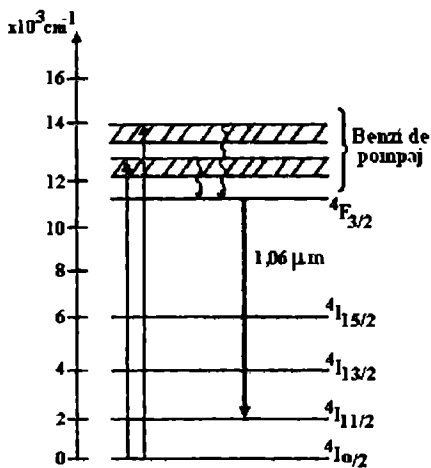


Figura III.7

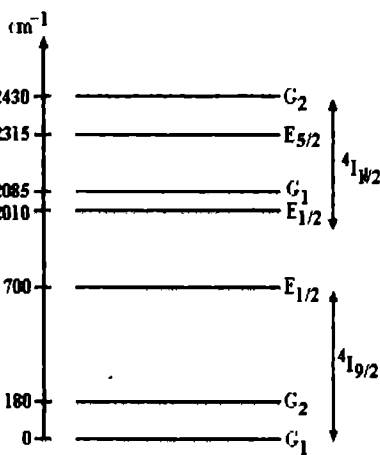


Figura III.8

Sistemul Nd: YAG funcționează ca laser cu patru nivele, nivelul fundamental ${}^4I_{9/2}$ fiind sub nivelul terminal cu $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ și astfel la temperatura camerei nu este populat termic. De aici rezultă că se poate realiza ușor inversia de populație.

Principalele benzi de pompaaj sunt $0,81 \mu\text{m}$ și $0,75 \mu\text{m}$. Timpul de viață radiativ al nivelului ${}^4F_{3/2}$ este de $230 \mu\text{s}$ la temperatura camerei.

În cazul sticlelor dopate cu Nd^{3+} , eficiența cea mai mare este prezentă pentru sticla ED-2 care este un silicat de aluminiu și litiu, ionul Nd^{3+} având concentrația de 3,1%.

O caracteristică importantă a laserului cu sticlă dopată cu Nd^{3+} este lărgimea mare a liniei laser ($\sim 30 \text{ nm}$).

Sticlele speciale sunt materiale fundamentale pentru obținerea unei mari puteri de ieșire pentru laserii în regim pulsant. Astfel s-a ajuns la o energie de 200-300 kJ la o durată a impulsului de 10^{-9}s . [22]

Rețeaua CaWO_4 este cel mai bun material gazdă pentru ionii Nd^{3+} pentru a obține cea mai mare putere la ieșire pentru laserul în regim continuu la

temperatura camerei.

În acest caz, Nd^{3+} înlocuiește Ca^{2+} și este necesară compensarea de sarcină electrică. Aceasta se face prin introducerea în rețea, în timpul creșterii cristalului, a unei cantități de ioni monovalenți ai metalelor alcaline (Na^+ , K^+ , Li^+) echivalentă cu concentrația activatorului.

Semilărgimea liniei ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ ($1,06\mu\text{m}$) este de $6,4\text{ cm}^{-1}$.

5.3 Medii active laser cu ioni din seria actinidelor

Ionii trivalenți ai actinidelor au pături 5f incomplet ocupate. Între aceștia și ionii pământurilor rare există o analogie, având aceleași nivele fundamentale. Integralele electrostatice Slater însă, sunt reduse în acest caz la cel puțin $2/3$ față de ionul liber în timp ce constantele de cuplaj spin-orbită sunt aproape duble.

În cristal, numărul cuantic J păstrează un sens pentru nivelul fundamental și pentru primele nivele excitate dar, pentru nivelele ridicate, apropiate, se produc amestecuri de stări ca urmare a acțiunii liganzilor.

În timp ce valența 3 este uzuală pentru pământuri rare, valențe mai ridicate se întâlnesc frecvent în cazul actinidelor.

Ionul U^{3+} introdus în rețelele CaF_2 , BaF_2 și SrF_2 formează medii active laser funcționând atât în impulsuri cât și în continuu.

U^{3+} cu configurația $5f^3$ în CaF_2 ocupă poziții trigonale și tetragonale. Emisia, depinzând de concentrație se produce la $2,5\mu$ (0,05%) sau $2,6\mu$ (0,1%). Tranziția corespunzătoare este ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^4\text{I}_{9/2}$ fiind starea fundamentală.

Deoarece valențele ionului activ și ionului înlocuit (Ca) diferă, se produce compensarea electrică fie prin ioni străini potriviți, fie prin ioni intrinseci nestoechiometrici (interstițiali).

Numărul combinațiilor ion activ - material gazdă este foarte mare, rezultând tot atât de multe medii active laser.

În cărțile de specialitate sunt prezentate pe larg toate acestea ; noi ne oprim aici, scopul lucrării noastre fiind aplicarea cunoștințelor din primele capitole în cazurile materialelor active cel mai des întâlnite în laborator.

IV. SPECTRE DE TRANSFER ELECTRONIC

Teoria câmpului cristalin tratează ionul într-un câmp electrostatic.

Această aproximație nu poate fi riguros corectă și am arătat în capitolele precedente că între pozițiile benzilor de absorbție observate în spectru și cele prevăzute de teorie nu este o coincidență perfectă. Nepotrivirile care se produc sugerează amestecul orbitalilor liganzilor.

Tranzițiile nelocalizate, din afara păturii d în care electronul este localizat în starea inițială și respectiv în starea finală pe atomi diferiți, observate în spectru la energii înalte (ultraviolet) se numesc tranziții de transfer electronic. Aceste tranziții nu pot fi explicate în cadrul teoriei câmpului cristalin.

Includerea orbitalilor liganzilor se face cu ajutorul teoriei orbitalilor moleculari. [2] Această teorie se poate greșa ușor pe teoria câmpului cristalin la limita câmpului tare, adăugând orbitalii liganzilor de simetrie corespunzătoare la orbitalii d , formând așa numiții orbitali hibridi. [23]

1. Nivelele energetice ale complexilor în baza teoriei orbitalilor moleculari; tranzițiile de transfer electronic

Am văzut că orbitalii d într-un câmp cu simetrie octaedrică aparțin reprezentărilor e_g și t_{2g} .

Orbitalii liganzilor pot fi de asemenea clasificați în cadrul grupului O_h . Pentru atomii de halogen ei sunt orbitali p .

Aceștia au fiecare un orbital p orientat spre ionul metalic (pe direcția „legăturii”), numit orbital σ și o pereche de orbitali perpendiculari pe legătură, orbitalii π .

Reprezentăm orbitalii σ prin 6 vectori atașați liganzilor x îndreptați pe direcția „legăturilor” iar orbitalii π prin câte 2 vectori atașați liganzilor perpendiculari între ei și pe direcția legăturii așa cum se poate observa din figura IV.1.

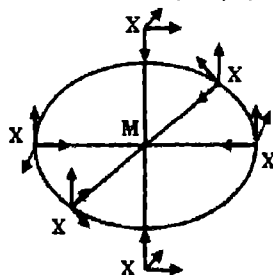


Figura IV.1

Considerăm apoi efectul operațiilor de simetrie ale grupului octaedric asupra vectorilor. Cei 6 vectori σ formează o bază pentru reprezentarea reducibilă a grupului, Γ_σ , iar cei 12 vectori π formează o bază pentru o reprezentare Γ_π .

Pentru a determina caracterele acestor reprezentări folosim o regulă care simplifică procesul de aplicare a operațiilor de simetrie și anume: dacă atunci când se efectuează o operație de simetrie asupra unui set de vectori, un anumit vector rămâne nedeplasat, va apărea pe diagonală matricii transformării un element egal cu 1; dacă vectorul își schimbă semnul ne apare valoarea -1. Aceste valori contribuie la valoarea caracterului matricii. Dacă însă un vector este schimbat cu altul, pe diagonală matricii în locul corespunzător va apărea valoarea zero, necontribuind la valoarea caracterului matricii.

Ca urmare se poate stabili o regulă simplă: caracterul reprezentării este egal cu numărul vectorilor rămași nemișcați după aplicarea operației de simetrie (cu semnul + dacă sensul rămâne neschimbat, cu semnul - dacă schimbă sensul).

Aplicând aceste reguli obținem ușor caracterele din tabela IV.1

Tabela IV.1

O_h	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	i	$8S_6$	$6S_4$	$3\Sigma_h$	$6\Sigma_d$
Γ_σ	6	0	2	2	0	0	0	0	4	2
Γ_π	12	0	-4	0	0	0	0	0	0	0

Efectuând operațiile de simetrie se vede că nici una nu schimbă un vector σ cu unul π . Aceasta înseamnă că cele două baze sunt independente.

Reducând cele două reprezentări obținem:

$$\Gamma_{\sigma} = A_{1g} + E_g + T_{1u}$$

$$\Gamma_{\pi} = T_{1g} + T_{2g} + T_{1u} + T_{2u}$$

IV.1

Din relațiile IV.1 observăm că una din combinațiile lineare ale orbitalilor liganzilor σ are o simetrie E_g și astfel se poate amesteca cu orbitalii d, E_g formând o combinație de legătură și alta de antilegătură.

Una din combinațiile lineare ale orbitalilor liganzilor π are simetrie T_{2g} și astfel se amestecă cu orbitalul d , T_{2g} .

Deoarece orbitalii π nu se îndreaptă spre atomul central, ei formează legături mult mai slabe, atât pentru orbitalii legați cât și pentru cei antilegați. Atât în teoria câmpului cristalin cât și în teoria orbitalilor moleculari, diferența de energie între E_g și T_{2g} e rezultatul aceluiași factori fizici, dar ea se numește efect electrostatic în primul caz și efect de antilegătură în al doilea.

Semnificația parametrului $\Delta = 10Dq$ este arătată în figura IV.2.

În figura IV.2 orbitalii notați cu indicele superior B sunt orbitali de legătură (bonding), iar cei notați cu A sunt orbitali de antilegătură (antibonding).

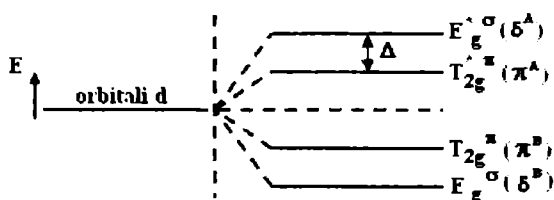
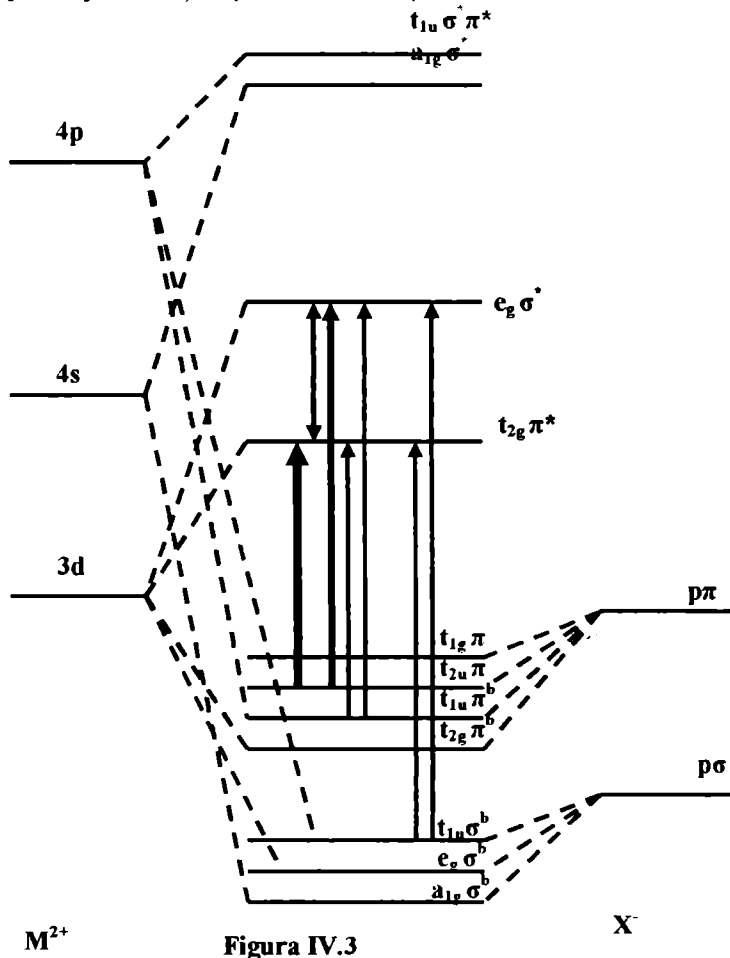


Figura IV.2

Diferența majoră dintre teoria câmpului cristalin și teoria orbitalilor moleculari este că ultima prezice producerea mai multor stări.

Când orbitalii liganzi sunt incluși, există posibilitatea unui transfer electronic de la liganzi la ionul central (sau invers). În limbajul orbitalilor moleculari, tranzițiile se produc de la orbitalii descriși predominant de funcțiile de undă ale liganzilor la orbitali cu caracter predominant d . Transferul electronic la ionii grupei fierului este un proces redox, diminuând numărul de oxidare al ionului central cu o unitate.

În figura IV.3 este prezentată schema orbitalilor moleculari pentru un complex $[MX_6]^{-4}$ ca și tranzițiile permise de dipol electric.



În stânga sunt reprezentați orbitalii ionului metalic M, în dreapta orbitalii liganzilor X (ioni halogen). În mijloc sunt reprezentați orbitalii complexului $[MX_6]^{-4}$.

Tranzițiile cele mai intense au loc de pe nivelele de nelegătură $t_{2u}\pi$:

$$t_{2u}\pi \rightarrow t_{2g}\pi^* \text{ și } t_{2u}\pi \rightarrow e_g\sigma^*$$

Alte tranziții permise sunt:

$$t_{1u}\pi^b \rightarrow t_{2g}\pi^* \text{ și } t_{1u}\pi^b \rightarrow e_g\sigma^*$$

$$t_{1u}\sigma^b \rightarrow t_{2g}\pi^* \text{ și } t_{1u}\sigma^b \rightarrow e_g\sigma^*$$

Separarea $t_{2g} \pi^*$ - $e_g \sigma^*$ are semnificația despicerii $\Delta = 10 Dq$. În cazul liganzilor Cl^- , Br^- , I^- , F^- cu 6 electroni p pe ultima pătură ocupată, cei 3 orbitali p sunt folosiți împreună cu orbitalii 3d, 4s și 4p ai ionului metalic pentru a forma orbitalii hibridi.

În acord cu această schemă a orbitalilor moleculari, configurația electronică a stării fundamentale a complexului MX_6 va fi:

$(a_{1g} \sigma^b)^2 (e_g \sigma^b)^4 (t_{1u} \sigma^b)^6 (t_{2g} \pi^b)^6 (t_{1u} \pi^b)^6 (t_{2u} \pi)^6 (t_{1g} \pi)^6 (t_{2g} \pi^*)^n (e_g \sigma^*)^{N-n}$ unde N este numărul electronilor d ai ionului metalic: n pe nivelul t_{2g} și N-n pe nivelul e_g . Se observă că orbitalii moleculari alcătuiți preponderent din orbitalii liganzilor sunt complet ocupați de cei 36 electroni p ai celor 6 ligazi.

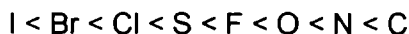
Orbitalii cu grad mai mare de localizare pe ionul metalic, $t_{2g} \pi^*$ și $e_g \sigma^*$ vor fi ocupați de electronii d ai ionului metalic.

Orbitalii π sunt mai puțin stabiliizați decât orbitalii σ formați din orbitalii p ai ligandului X^- . Diferența de energie dintre aceste două tipuri de orbitali este de aproximativ 10-15 kilokaiser (1kK = 1000 cm^{-1}).

Lărgimea benzilor de absorbție de transfer electronic este mare, de cca. 3000 cm^{-1} (3 kK) datorită relaxării locale a rețelei atunci când ionul bivalent primind un electron devine monovalent. Din acest motiv tranzițiile de la cei doi orbitali π (t_{2u} și t_{1u}) nu se vor vedea separat; nivelele fiind foarte apropiate, nu se vor rezolva cele două tranziții.

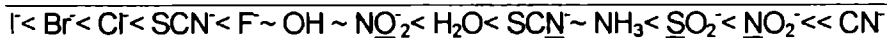
2. Caracteristici ale benzilor de transfer electronic

Multe din proprietățile liganzilor în complecși se schimbă într-o anumită ordine și anume:



Această serie este numită serie spectrochimică a liganzilor (seria descreșterii razelor atomilor liganzi).

Această serie este în acord și cu deplasările benzilor de câmp cristalin, variația culorilor putând fi observată și vizual, pentru un ion central dat:



În seria de mai sus, este subliniat atomul legat direct de ionul central în cazul în care acesta poate fi legat și de alți atomi. Parametrul ce variază în acest sens este parametrul de câmp cristalin Δ .

Benzile de transfer electronic se deplasează conform seriei de mai sus, pentru un atom central dat, într-o stare de oxidare dată; în cazul halogenurilor, deplasarea este spre energii mici, de la fluoruri la ioduri.

Un fapt surprinzător este acela că diferențele cantitative între numerele de unde ale maximelor de absorbție sunt aproape invariante și anume: 27 kK de la F la Cl, 6 kK de la Cl la Br și 10 kK de la Br la I.[24]

Din acest motiv se introduc electronegativitățile optice χ_{opt} ale liganzilor X și ale atomilor metalici M definite prin relația:

$$\tilde{\nu}_{cor} = [\chi_{opt}(X) - \chi_{opt}(M)] \cdot 30 \text{ kK} \quad \text{IV.2}$$

unde $\tilde{\nu}_{cor}$ este numărul de undă potrivit corectat al primei benzi de transfer electronic permise ($t_{2u}\pi \rightarrow t_{2g}\pi^*$ în cazul octaedric). χ_{opt} pentru câțiva liganzi are valorile din tabela IV.2 în strânsă analogie cu electronegativitățile Pauling. În tabela IV.3 sunt date valorile χ_{opt} pentru câțiva ioni din grupa fierului.

Tabela IV.2

Ligand	χ_{opt}
F ⁻	3,9
Cl ⁻	3,0
Br ⁻	2,8
I ⁻	2,5
H ₂ O	3,5
CN ⁻	2,8
NH ₃	3,3
SO ₄ ²⁻	3,2

Tabela IV.3

Metal	χ_{opt}
Mn ²⁺	<1,8
Fe ²⁺	1,8
Fe ³⁺	2,4(high spin) 2,1(low spin)
Co ²⁺	1,9
Ni ²⁺	2,1
Cu ²⁺	2,3

Corecția care se face ține seama de schimbarea energiei în spațiul spinilor când se trece de la o configurație l^q la una l^{q+1} pentru ionul central (metalic), q fiind numărul electronilor.

Forma explicită a acestui termen de corecție este dedusă pornind de la faptul că pentru o configurație l^q în simetrie sferică (ion liber), energia în spațiul spinului pentru un termen spectral cu număr cuantic de spin total S față de baricentrul configurației este:

$$E_s = [\langle S(S+1) \rangle - S(S+1)] \times D \quad \text{IV.3}$$

Valoarea medie este dată de următoarea relație: [24]

$$\langle S(S+1) \rangle = 4/3 q[1 - (q-1)/(4l+1)] \quad \text{IV.4}$$

D este un parametru de ion liber care are expresiile:

$$D = 15/4 F^2 - \text{pentru electronii } p$$

$$D = 5/84 F^2 + 5/84 F^4 = 7/6 (5/2 B+C) - \text{pentru electronii } d.$$

În relațiile de mai sus F^2 și F^4 sunt parametrii Slater. Pentru cationii seriei 3d, D are valoarea de $4 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$.

Corecția $\tilde{\nu}_{sp}$ este diferența dintre cele două expresii (IV.3) pentru configurațiile l^{q+1} și l^q respectiv.

În această formă corecția ține seama numai de acele efecte ale interacției electronice care depind de S . Toate celelalte contribuții, inclusiv parametrul A (Racah) sunt incluse în valorile electronegativităților optice.

3. Localizarea stărilor energetice implicate în transferul electronic în structura energetică a cristalului

Într-o tranziție de transfer electronic, orbitalii stării inițiale sune aceia ai ionului halogen perturbat de prezența ionului metalic bivalent.

Orbitalii stării finale pot fi descriși aproximativ ca orbitalii d ai ionului monovalent cu aceeași geometrie a înconjurării ca și ionul bivalent.

Starea energetică inițială este situată în banda de valență a cristalului, iar cea finală în banda interzisă.

În figura IV.4 sunt prezentate tranzițiile de transfer electronic de la orbitali π și σ ai ionului halogen X^- la orbitalii 3d ai ionului metalic M^{2+} . [26]

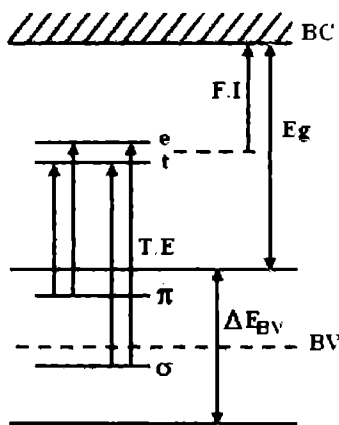


Figura IV.4

Determinând din spectru energia medie a transferului electronic E_{TE} pentru ionul M^{2+} într-o rețea gazdă pentru care se cunosc valorile E_g (lărgimea benzii interzise) și ΔE_{BV} (lărgimea benzii de valență) se poate estima (în limitele a 1 eV) energia de fotoionizare, E_{FI} a ionului monovalent M^+ .

Aceasta poate fi comparată cu rezultatele măsurătorilor de fotoconducție datorită fotoionizării ionilor metalici monovalenți în cristale. [26]

De exemplu, pentru ionul Cu^+ în rețeaua $CdCl_2$ pentru care $E_g = 5,7$ eV iar $\Delta E_{BV} \sim 4$ eV se obține :

$$E_{FI} \in [3eV - 4eV].$$

Aceste valori sunt în concordanță cu cele obținute în literatură, pragul de fotoconducție pentru monocristalele de $CdCl_2:Cu^+$ plasându-se în limitele găsite spectral.

ANEXA 1 - 1.1 Ionii metalelor de tranziție

Păturile complet ocupate sunt $1s^2 2s^2 2p^6 3p^6$ pentru prima serie, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$ pentru a doua serie și $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ pentru a treia serie.

C = configurația din afara păturilor complet ocupate T = termenul fundamental*

Seria	M		M ⁺		M ²⁺		
	C	T	C	T	C	T	
1	Calciu (Ca)	$4s^2$	1S	$4s$	2S	-	1S
	Scandiu (Sc)	$3d 4s^2$	2D	$3d 4s$	3D	$3d$	2D
	Titan (Ti)	$3d^2 4s^2$	3F	$3d^2 4s$	4F	$3d^2$	3F
	Vanadiu (V)	$3d^3 4s^2$	4F	$3d^4$	5D	$3d^3$	4F
	Crom (Cr)	$3d^5 4s$	7S	$3d^5$	6S	$3d^4$	5D
	Mangan (Mn)	$3d^5 4s^2$	6S	$3d^5 4s$	7S	$3d^5$	6S
	Fier (Fe)	$3d^6 4s^2$	5D	$3d^6 4s$	6D	$3d^6$	5D
	Cobalt (Co)	$3d^7 4s^2$	4F	$3d^8$	3F	$3d^7$	4F
	Nichel (Ni)	$3d^8 4s$	3D	$3d^9$	2D	$3d^8$	3F
	Cupru (Cu)	$3d^9 4s$	2S	$3d^{10}$	1S	$3d^9$	2D
	Zinc (Zn)	$3d^{10} 4s^2$	1S	$3d^{10} 4s$	2S	$3d^{10}$	1S
2	Stronțiu (Sr)	$5s^2$	1S	$5s$	2S	-	-
	Ytriu (Y)	$4d 5s^2$	2D	$5s^2$	1S	$4d$	2D
	Zirconiu (Zr)	$4d^2 5s^2$	3F	$4d^2 5s$	4F	$4d^2$	3F
	Niobiu (Nb)	$4d^4 5s$	6D	$4d^4$	5D	$4d^3$	4F
	Molibden (Mo)	$4d^5 5s$	7S	$4d^5$	6S	$4d^4$	5D
	Technetiu (Tc)	$4d^5 5s^2$	6S	$4d^5 5s$	7S	-	-
	Rutheniu (Ru)	$4d^7 5s$	5F	$4d^7$	4F	$4d^6$	5D
	Rhodi (Rh)	$4d^8 5s$	4F	$4d^8$	3F	$4d^7$	4F
	Paladiu (Pd)	$4d^{10}$	1S	$4d^9$	2D	$4d^8$	3F
	Argint (Ag)	$4d^{10} 5s$	2S	$4d^{10}$	1S	$4d^9$	2D
	Cadmium (Cd)	$4d^{10} 5s^2$	1S	$4d^{10} 5s$	2S	$4d^{10}$	1S
	3	Hafniu (Hf)	$5d^2 6s^2$	3F	$5d 6s^2$	2D	-
Tantal (Ta)		$5d^3 6s^2$	4F	$5d^3 6s$	5F	-	-
Wolfram (W)		$5d^4 6s^2$	5D	$5d^4 6s$	6D	-	-
Rheniu (Re)		$5d^5 6s^2$	6S	$5d^5 6s$	7S	-	-
Osmiu (Os)		$5d^6 6s^2$	5D	$5d^6 6s$	6D	-	-
Iridiu (Ir)		$5d^7 6s^2$	4F	-	-	-	-
Platina (Pt)		$5d^9 6s$	3D	$5d^9$	2D	-	-
Aur (Au)		$5d^{10} 6s$	2S	$5d^{10}$	1S	$5d^{10}$	1S
Mercur (Hg)		$5d^{10} 6s^2$	1S	$5d^{10} 6s$	2S	-	-

* Datele sunt din Moore, Atomic energy levels, National Bureau of Standard (1958). Ionii trivalenți care lipsesc din tabelă au configurația d^n -

2. Ionii trivalenți ai pământurilor rare

M^{3+}	C	T
Lantan (La)	$4f^0$	1S
Ceriu (Ce)	$4f^1$	$^2F_{5/2}$
Praseodim (Pr)	$4f^2$	3H_4
Neodim (Nd)	$4f^3$	$^4I_{9/2}$
Prometițiu (Pm)	$4f^4$	5I_4
Samariu (Sm)	$4f^5$	$^6H_{5/2}$
Europiu (Eu)	$4f^6$	7F_0
Gadolinu (Gd)	$4f^7$	$^8S_{7/2}$
Terbiu (Tb)	$4f^8$	7F_6
Dysprosiu (Dy)	$4f^9$	$^6H_{15/2}$
Holmiu (Ho)	$4f^{10}$	5I_8
Erbiu (Er)	$4f^{11}$	$^4I_{15/2}$
Tulium (Tm)	$4f^{12}$	3H_6
Yterbiu (Yb)	$4f^{13}$	$^2F_{7/2}$
Lutețiu (Lu)	$4f^{14}$	1S_0

3. Ionii trivalenți ai actinidelor

M^{3+}	C	T
Actiniu (Ac)	$4f^0$	1S_0
Thoriu (Th)	$5f^1$	$^2F_{5/2}$
Protactiniu (Pa)	$5f^2$	3H_4
Uraniu (U)	$5f^3$	$^4I_{9/2}$
Neptuniu (Np)	$5f^4$	5I_4
Plutoniu (Pu)	$5f^5$	$^6H_{5/2}$
Americiu (Am)	$5f^6$	7F_0
Curium (Cm)	$5f^7$	$^8S_{7/2}$
Berkeliu (Bk)	$5f^8$	7F_6
Californiu (Cf)	$5f^9$	$^6H_{15/2}$
Einsteiniu (Es)	$5f^{10}$	5I_8
Fermiu (Fm)	$5f^{11}$	$^4I_{15/2}$
Mendeleeviu (Mv)	$5f^{12}$	3H_6
	$5f^{13}$	$^2F_{7/2}$
Nobelium (No)	$5f^{14}$	1S_0

ANEXA II

1.

C_1	E
A	1

2.

C_2			E	C_2	
x^2, y^2, z^2, xy	R_x, z	}	A	1	1
xz, yz	x, y R_x, R_y		B	1	-1

3.

C_3			E	C_3	C_3^2	
$x^2 + y^2, z^2$	R_x, z	}	A	1	1	1
(xz, yz) $(x^2 - y^2, xy)$	(x, y) (R_x, R_y)		E	1	ω	ω^2
				1	ω^2	ω

4.

C_4			E	C_2	C_4	C_4^3
$x^2 + y^2, z^2$	R_x, z	}	A	1	1	1
$x^2 - y^2, xy$	(x, y)		B	1	1	-1
(xz, yz)	(R_x, R_y)	E	1	-1	i	$-i$
			1	-1	$-i$	i

5.

C_5			E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4
$x^2 + y^2, z^2$	R_x, z	}	A	1	1	1	1
(xz, yz)	(x, y)		E'	1	ω	ω^2	ω^3
$(x^2 - y^2, xy)$	(R_x, R_y)	E''	1	ω^4	ω^3	ω^2	ω
			1	ω^2	ω^4	ω	ω^3
			1	ω^3	ω	ω^4	ω^2

$(\omega = e^{\frac{2\pi i}{5}})$

6.

C_6			E	C_6	C_3	C_2	C^2	C_6^4
$x^2 + y^2, z^2$	R_x, z	}	A	1	1	1	1	1
(xz, yz)	(x, y)		E'	1	-1	1	-1	1
$(x^2 - y^2, xy)$	(R_x, R_y)	E''	1	ω	ω^2	ω^3	ω^4	ω^5
			1	ω^5	ω^4	ω^3	ω^2	ω
			1	ω^2	ω^4	1	ω^2	ω^4
			1	ω^4	ω^2	1	ω^4	ω^2

$(\omega = e^{\frac{2\pi i}{6}})$

C_{2v}			E	C_2	σ_v	σ'_v	
7.	x^2, y^2, z^2	z	A_1	1	1	1	1
	xy	R_z	A_2	1	1	-1	-1
	xz	R_y, x	B_1	1	-1	1	-1
	yz	R_x, y	B_2	1	-1	-1	1

C_{3v}			E	$2C_3$	$3\sigma_v$	
8.	$x^2 + y^2, z^2$	z	A_1	1	1	1
		R_z	A_2	1	1	-1
	$(x^2 - y^2, xy)$ (xz, yz)	(x, y) (R_x, R_y)	E	2	-1	0

C_{4v}			E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
9.	$x^2 + y^2, z^2$	z	A_1	1	1	1	1
		R_z	A_2	1	1	1	-1
	$x^2 - y^2$		B_1	1	1	-1	1
	xy		B_2	1	1	-1	-1
	(xz, yz)	(x, y) (R_x, R_y)	E	2	-2	0	0

C_{5v}			E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$	
10.	$x^2 + y^2, z^2$	z	A_1	1	1	1	
		R_z	A_2	1	1	-1	
	(xz, yz)	(x, y)	E_1	2	$2 \cos x$	$2 \cos 2x$	0
	$(x^2 - y^2, xy)$	(R_x, R_y)	E_2	2	$2 \cos 2x$	$2 \cos 4x$	0

$x = \frac{2\pi}{5}$

C_{6v}			E	C_2	$2C_3$	$2C_6$	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$
11.	$x^2 + y^2, z^2$	z	A_1	1	1	1	1	1
		R_z	A_2	1	1	1	-1	-1
			B_1	1	-1	1	-1	1
			B_2	1	-1	1	-1	-1
	(xz, yz)	(x, y)	E_1	2	-2	-1	1	0
	$(x^2 - y^2, xy)$	(R_x, R_y)	E_2	2	2	-1	-1	0

12.

C_{1h}			E	σ_h
x^2, y^2, z^2, xy	R_x, x, y	A'	1	1
xz, yz	R_z, R_y, z	A''	1	-1

13.

C_{2h}			E	C_2	σ_h	i
x^2, y^2, z^2, xy	R_x	A_g	1	1	1	1
	z	A_u	1	1	-1	-1
xz, yz	R_x, R_y	B_g	1	-1	-1	1
	x, y	B_u	1	-1	1	-1

14.

$C_{3h} = C_3 \times \sigma_h$			E	C_3	C_3^2	σ_h	S_3	$(\sigma_h C_3^2)$
$x^2 + y^2, z^2$	R_z	A'	1	1	1	1	1	1
	z	A''	1	1	1	-1	-1	-1
$(x^2 - y^2, xy)$	(x, y)	E'	1	ω	ω^2	1	ω	ω^2
		E''	1	ω^2	ω	1	ω^2	ω
(xz, yz)	(R_x, R_y)	E''	1	ω	ω^2	-1	$-\omega$	$-\omega^2$
		E'	1	ω^2	ω	-1	$-\omega^2$	$-\omega$

$(\omega = e^{\frac{2\pi i}{3}})$

15. $C_{4h} = C_4 \times i$

16. $C_{6h} = C_6 \times \sigma_h$

17. $C_{6h} = C_6 \times i$

18.

S_2			E	i
$x^2, y^2, z^2, xy,$ xz, yz	R_x, R_y, R_z	A_g	1	1
	x, y, z	A_u	1	-1

19.

S_4			E	C_2	S_4	S_4^3
$x^2 + y^2, z^2$	R_z	A	1	1	1	1
	z	B	1	1	-1	-1
(xz, yz)	(x, y)	E	1	-1	i	$-i$
$(x^2 - y^2, xy)$	(R_x, R_y)		1	-1	$-i$	i

20.

$$S_6 = C_3^2 i$$

D_2			E	C_2^x	C_2^y	C_2^z
x^2, y^2, z^2	R_x, z	A_1	1	1	1	1
xy		B_1	1	1	-1	-1
xz		B_2	1	-1	1	-1
yz		B_3	1	-1	-1	1

D_3			E	$2C_3$	$3C_2^z$
$x^2 + y^2, z^2$	R_x, z	A_1	1	1	1
(xz, yz)		A_2	1	1	-1
$(x^2 - y^2, xy)$		E	2	-1	0

D_4			E	C_2	$2C_4$	$2C_2^z$	$2C_2^{z'}$
$x^2 + y^2, z^2$	R_x, z	A_1	1	1	1	1	1
		A_2	1	1	1	-1	-1
		B_1	1	1	-1	1	-1
		B_2	1	1	-1	-1	1
(xz, yz)	(x, y)	(R_x, R_y)	E	2	-2	0	0
$(x^2 - y^2, xy)$							

D_5			E	$2C_6$	$2C_5^2$	$5C_2^z$	
$x^2 + y^2, z^2$	R_x, z	A_1	1	1	1	1	
		A_2	1	1	1	-1	
(xz, yz)	(x, y)	(R_x, R_y)	E_1	2	$2 \cos x$	$2 \cos 2x$	0
$(x^2 - y^2, xy)$				E_2	2	$2 \cos 2x$	$2 \cos 4x$

D_6			E	C_2	$2C_3$	$2C_6$	$3C'_2$	$3C''_2$	
25.	$x^2 + y^2, z^2$	R_x, z	A_1	1	1	1	1	1	
			A_2	1	1	1	1	-1	
			B_1	1	-1	1	-1	1	
			B_2	1	-1	1	-1	1	
	(xz, yz)	(x, y)	(R_x, R_y)	E_1	2	-2	-1	1	0
				E_2	2	2	-1	-1	0

D_{2d}			E	C_2	$2S_4$	$2C'_2$	$2\sigma_d$	
26.	$x^2 + y^2, z^2$	R_x	A_1	1	1	1	1	
			A_2	1	1	1	-1	
			B_1	1	1	-1	1	
			B_2	1	1	-1	-1	
	xy	z	(x, y)	(R_x, R_y)	E	2	-2	0
	(xz, yz)				0	0		

27. $D_{3d} = D_3^{*i}$

28. $D_{2h} = D_2^{*i}$

$D_{3h} = D_3^{*i}\sigma_h$			E	σ_h	$2C_3$	$2S_6$	$3C'_2$	$3\sigma_v$	
29.	$x^2 + y^2, z^2$	R_x	A'_1	1	1	1	1	1	
			A'_2	1	1	1	1	-1	
			A''_1	1	-1	1	-1	1	
			A''_2	1	-1	1	-1	-1	
	$(x^2 - y^2, xy)$	(x, y)	(R_x, R_y)	E'	2	2	-1	-1	0
				E''	2	-2	-1	1	0

30. $D_{4h} = D_4^{*i}$

31. $D_{6h} = D_6^{*i}\sigma_h$

32. $D_{6h} = D_6^{*i}$

T			E	$3C_2$	$4C_3$	$4C'_3$
33.	Active	(R_x, R_y, R_z)	A	1	1	1
	Active		E	1	1	ω
	Active			1	1	ω^2
	Active		T	3	-1	0

$\left(\omega = e^{\frac{2\pi i}{3}} \right)$

34.

$$T_h = T^*i$$

O			E	8C ₃	3C ₂	6C ₂	6C ₄
Active	(R_x, R_y, R_z) (x, y, z)	A ₁	1	1	1	1	1
Inactive		A ₂	1	1	1	-1	-1
Active		E	2	-1	2	0	0
Active		T ₁	3	0	-1	-1	+1
Active		T ₂	3	0	-1	+1	-1

36.

$$O_h = O^*i$$

T _d			E	8C ₃	3C ₂	6σ _d	6S ₄
Active	(R_x, R_y, R_z) (x, y, z)	A ₁	1	1	1	1	1
Inactive		A ₂	1	1	1	-1	-1
Active		E	2	-1	2	0	0
Active		T ₁	3	0	-1	-1	+1
Active		T ₂	3	0	-1	+1	-1

38.

C _{∞v}			E	2C _φ	σ _v
x ² + y ² , z ²	z (x, y) (R_x, R_y)	A ₁	1	1	1
		A ₂	1	1	-1
(xz, yz)		E ₁	2	2 cos φ	0
(x ² - y ² , xy)		E ₂	2	2 cos 2φ	0
			

39.

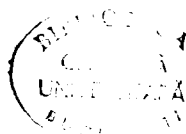
D _{∞h}			E	2C _φ	C' ₂	i	2iC _φ	iC' ₂
x ² + y ² , z ²	z (R_x, R_y) (x, y)	A _{1g}	1	1	1	1	1	1
		A _{1u}	1	1	1	-1	-1	-1
A _{2g}		1	1	-1	1	1	-1	
A _{2u}		1	1	-1	-1	-1	1	
(xz, yz)		E _{1g}	2	2 cos φ	0	2	2 cos φ	0
		E _{1u}	2	2 cos φ	0	-2	-2 cos φ	0
(x ² - y ² , xy)	E _{2g}	2	2 cos 2φ	0	2	2 cos 2φ	0	
	E _{2u}	2	2 cos 2φ	0	-2	-2 cos 2φ	0	
						

BIBLIOGRAFIE:

1. Ch. Kittel - *Introducere în Fizica Corpului Solid*, Ed. Tehnică, București, (1971)
2. Ath. Truția - *Spectroscopia Optică și Stărilor Condensate*, Ed. Universității București, (1978)
3. Ath. Truția, F. Iova, I. Ioniță - *Caiet de Aplicații la Spectroscopia Stărilor Condensate*, Ed. . Universității București, (2000)
4. W. Beall Fowler - *Physics of Color Centers*, Academic Press New York, (1968)
5. F. Iova - *Spectroscopie Atomică și Moleculară I*, Editura Universității București, (2002)
6. V. Heine - *Group Theory in Quantum Mechanics*, Oxford Pergamon Press, (1960)
7. J.S. Griffith - *The Theory of Transition Metal Ions*, Cambridge, University Press, (1971)
8. D. McClure - *Electronic Spectra of Molecules and Ions in Crystals*, Academic Press, London, (1959)
9. C.J. Ballhausen - *Introduction to Ligand Field Theory*, Ed. Mc.Graw-Hill, New York, (1962)
10. Daniel Curie - *Champ Cristallin et Luminescence*, Paris, Gauthier-Villars, (1968)
11. S. Sugano, Y. Tanabe - *J. Phys. Soc. Jap.* 13, (1958)
12. F. Iova - *St. Cerc. Fiz* 31, 3, (1979)
13. Ath. Truția, F. Iova, M. Vodă - *Rev, Roum. Phys* 26, 1021, (1981)
14. Ath. Truția, F. Iova, M. Vodă - *Phys Status Solidi B* 84, 817, (1977)
15. Karel Patek - *Lasers*, Hiffe Books, Ltd. London., (1964)

16. R. Englman, B. Barnett – *J. Lum.* 3, 37, (1970)
17. C.C. Klick, J.H. Schulman – *Opt. Soc. Am* 42, 910, (1952)
18. F. Iova – *St. Cerc. Fiz.* 34, 10, (1982)
19. Akira Misu – *J. Phys. Soc. Jap.* 19, 2260, (1964)
20. I. Iova – *Spectroscopie și Laseri I*, Ed. Universității București, (1984)
21. P.F. Moulton – *J. Opt. Soc. Am. B* 3, 125, (1986)
22. I.M. Popescu – *Fizica și ingineria Laserilor*. Ed. Tehnică, București, (2000)
23. F. Iova – *Spectroscopie Atomică și Moleculară II*, Editura Universității București, (1999)
24. C.K. Jorgensen – *Progress in Inorganic Chemistry*, 12.10 New York, (1970)
25. C.K. Jorgensen – *Modern Aspects of Ligand Field Theory*, Amsterdam, (1971)
26. F. Iova – *Teza de doctorat*, București, (1983)

VERIFICAT
2007



**Tiparul s-a executat sub c-da nr. 1301/2004
la Tipografia Editurii Universității din București**

DATA RESTITUIRII

ISBN 973575962-4



9 789735 759629

LEI 93000